

**Synthese von Blockcopolymeren unter Verwendung von
PVDF als Makroinitiator:
Struktur und kinetische Untersuchung**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
M.Sc. Nahal Wesemann (geb. Golzari)
aus Borujerd, Iran

Genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

16.11.2018

Dekan

Prof. Dr. -Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen

Betreuerin

Prof. Dr. Sabine Beuermann

Gutachter

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an Prof. Dr. Sabine Beuermann für die Möglichkeit, in ihrer Arbeitsgruppe meine Doktorarbeit anzufertigen, für die stete vielfältige Unterstützung und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Diethelm Johannsmann für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Dr. Marco Drache danke ich ganz herzlich für die vielfältige Hilfe. Seine Kompetenz in Computersimulation und Modellierung hat dabei wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Katrin Brandl danke ich für die Korrektur lesen und hilfreiche Kommentare.

Frau Martina Heinz danke ich für die Durchführung der GPC-Messungen und Frau Ulrike Koecher danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen. Weiterhin möchte ich mich bei allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie für die freundliche Atmosphäre und Unterstützung bedanken.

Ich bedanke mich auch bei allen Studenten, die ich während meiner Promotion betreut habe.

Beim Institut für Organische Chemie bedanke ich mich für die NMR-Messungen.

Mein ganz besonders großer Dank gilt an meinen Eltern, meiner Familie im Iran und in Deutschland, meinen Freunden und meinem Mann, die mich stets begleitet und unterstützt haben. Für das vielfache und ausdauernde Korrekturlesen dieser Arbeit bin ich meinem Mann sehr dankbar.

Inhalt

| | |
|--|------|
| Abbildungsverzeichnis | IV |
| Tabellenverzeichnis | VIII |
| Abkürzungsverzeichnis | XI |
| 1. Einleitung und Zielstellung | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 3 |
| 2.1 Polyvinylidenfluorid | 3 |
| 2.2 Radikalische Polymerisation | 6 |
| 2.3 Iod Transfer Polymerisation | 10 |
| 2.4 Blockcopolymere, Synthese und Anwendungen | 14 |
| 2.5 Synthese der PVDF Blockcopolymere mittels photoinitiiert radikalischer Polymerisation | 15 |
| 2.6 Computersimulation | 17 |
| 3. Experimenteller Teil | 19 |
| 3.1 Chemikalien | 19 |
| 3.1.1 Monomere | 19 |
| 3.1.2 Transferreagenzien | 20 |
| 3.1.3 Initiator | 20 |
| 3.1.4 Makroinitiatoren | 20 |
| 3.1.5 Lösungsmittel | 20 |
| 3.1.6 Photoinitiator | 21 |
| 3.1.7 Andere Chemikalien | 21 |
| 3.2 Geräte | 21 |
| 3.2.1 Optische Hochdruckzelle | 21 |
| 3.2.2 UV-Lampe | 22 |
| 3.3 Analytische Methoden | 22 |
| 3.3.1 Gelpermeationschromatographie (GPC) | 22 |

| | |
|--|----|
| 3.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) | 23 |
| 3.3.3 Infrarotspektroskopie (FT-IR) | 23 |
| 3.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) | 23 |
| 3.3.5 Röntgendiffraktometrie (XRD) | 23 |
| 3.3.6 Rasterkraftmikroskop (AFM) | 24 |
| 3.4 Durchführung der Experimente | 24 |
| 3.4.1 ITP von PVDF Homopolymeren in überkritischem CO ₂ | 24 |
| 3.4.2 Synthese von Blockcopolymeren unter Verwendung von PVDF-I (oder I-PVDF-I) als Makroinitiator | 27 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion | 29 |
| 4.1 Blockcopolymere | 29 |
| 4.1.1 Synthese von Blockcopolymeren mit MMA als Comonomer | 29 |
| 4.1.2 Molmassen der Blockcopolymere bestimmt mittels GPC | 30 |
| 4.1.3 Bestimmung der Blocklängenverhältnisse mittels NMR Analyse | 32 |
| 4.1.4 Untersuchung der Kristallstruktur mittels FT-IR | 36 |
| 4.1.5 Untersuchung der Kristallinität des Blockcopolymers und seine Abhängigkeit von φ_{PMMA} mittels DSC | 41 |
| 4.1.6 Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD | 43 |
| 4.1.7 Untersuchung der Mikrophasenseparation der Blockcopolymere mittels AFM | 45 |
| 4.1.8 Zusammenfassung | 46 |
| 4.2 Synthese von Blockcopolymeren mit Styrol als Comonomer | 49 |
| 4.2.1 Bestimmung der Molmassen der Blockcopolymere mittels GPC | 49 |
| 4.2.2 Bestimmung der Kettenlängenverhältnisse mittels NMR Analyse | 50 |
| 4.2.3 Untersuchung der Kristallstruktur mittels FT-IR | 52 |
| 4.2.4 Untersuchung der Kristallinität des Blockcopolymers und seine Abhängigkeit von φ_{PS} mittels DSC | 57 |
| 4.2.5 Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD | 58 |

| | |
|---|----|
| 4.2.6 Untersuchung der Mikrophasenseparation der Blockcopolymere mittels AFM | 60 |
| 4.2.7 Zusammenfassung | 62 |
| 4.3 Synthese von Blockcopolymeren mit Butylacrylat als Comonomer | 63 |
| 4.3.1 Bestimmung der Molmassen der Blockcopolymere mittels GPC | 63 |
| 4.3.2 Bestimmung der Kettenlängenverhältnisse mittels NMR Analyse | 66 |
| 4.3.3 Untersuchung der Kristallstruktur mittels FT-IR | 67 |
| 4.3.4 Untersuchung der Kristallinität des Blockcopolymers und seiner Abhängigkeit von φ_{PBAA} mittels DSC | 72 |
| 4.3.4 Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD | 73 |
| 4.3.5 Zusammenfassung | 75 |
| 4.4 Synthese von Blockcopolymeren mit weiteren Monomeren (EEMA, NVF und GMA) | 77 |
| 4.4.1 Synthese von Blockcopolymeren mit Ethoxyethylmethacrylat (EEMA) als Comonomer | 77 |
| 4.4.2 Synthese von Blockcopolymeren mit <i>N</i> -Vinylformamid (NVF) als Comonomer | 78 |
| 4.4.3 Synthese von Blockcopolymeren mit Glycidylmethacrylat (GMA) als Comonomer | 80 |
| 4.4.4 Zusammenfassung | 81 |
| 4.5 Kinetische Betrachtung der Synthese von Blockcopolymeren mit Methylmethacrylat als Comonomer | 82 |
| 4.5.1 Darstellung des kinetischen Modells für die radikalische Polymerisation ausgehend von Makroinitiator PVDF mit einer Iod-Endgruppe | 83 |
| 4.5.2 Darstellung des kinetischen Modells für die radikalische Polymerisation ausgehend von Makroinitiator PVDF mit zwei Iod-Endgruppe | 84 |
| 4.5.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Initiierung durch $\text{CH}_2\text{-I}$ und $\text{CF}_2\text{-I}$ Endgruppen | 86 |
| 4.5.4 Kinetische Analyse der radikalischen Polymerisation von MMA mit einem PVDF-I Makroinitiator | 92 |
| 4.5.5 Kinetische Analyse der radikalischen Polymerisation von MMA mit einem I-PVDF-I Makroinitiator | 93 |
| 4.5.6 Bestimmung der Zusammensetzung der Blockcopolymere | 98 |

| | |
|---|-----|
| 4.5.7 Zusammenfassung | 106 |
| 5. Zusammenfassung..... | 108 |
| 6. Literaturverzeichnis | 110 |
| 7. Anhang..... | 120 |
| 7.1 Übersicht der Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der synthetisierten Polymere | 120 |
| 7.2 Kinetische Analyse der radikalischen Polymerisation von MMA mit einem I–PVDF–I Makroinitiator (Modell 2 und Modell 4) | 132 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Schematische Darstellung der α - und β -Konformation des PVDF. Die grünen Atome zeigen Fluor, die weißen Wasserstoff und die schwarzen zeigen die Kohlenstoffe. | 5 |
| Abbildung 2: Allgemeiner Mechanismus der Iod Transfer Polymerisation von Vinylidenfluorid ^[73] | 11 |
| Abbildung 3: Allgemeines Schema der Halogenabsorption unter Verwendung von $Mn_2(CO)_{10}$. R: Alkyl oder Teilfluorieter Alkylrest, X: Halogenatom. | 17 |
| Abbildung 4: Hochdruckzelle mit Saphirfenster: 1– Schraube; 2– Flansch; 3– Widerstandsheizung; 4– Saphirfenster; 5– Stempel; 6– seitliche Verschraubung; 7– Reaktorinnenraum ^[131] | 21 |
| Abbildung 5: 1H -NMR Spektrum von PVDF–I (NG53) mit $M_n = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $D=1.3$. 26 | |
| Abbildung 6: Reaktionsapparatur zur Synthese der Blockcopolymere. | 28 |
| Abbildung 7: MMV der Blockcopolymere (Proben 1, 2, 3 und 4, Tabelle 3) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) unter Variation der Monomerkonzentration. | 30 |
| Abbildung 8: MMV Blockcopolymere (Proben 5, 6 und 7, Tabelle 4) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) unter Variation der Makroinitiatorkonzentration..... | 32 |
| Abbildung 9: 1H -NMR Spektren von PVDF–I (Ausgangsmaterial, NG53 siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1) und PVDF–H (Produkt) aus dem Blindversuch..... | 34 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 10: ^1H -NMR Spektrum eines PVDF- <i>b</i> -PMMA Blockcopolymer (Probe 8, Tabelle 5) mit einem $n_{\text{MMA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.61. | 36 |
| Abbildung 11: FT-IR-Ergebnisse von PVDF-I (NG53, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1) und PVDF- <i>b</i> -PMMA (grün). Das obere Spektrum zeigt den gesamten Messbereich, im unteren ist der für die Charakterisierung der α - und β -Phase interessante Bereich vergrößert dargestellt. Die vertikalen Linien zeigen Peaks, die für die α (gestrichelt) oder β (durchgezogen) kristalline Phase von PVDF repräsentativ sind. | 37 |
| Abbildung 12: FT-IR Spektren der Blockcopolymere (PVDF- <i>b</i> -PMMA) mit unterschiedlichen Blocklängsverhältnisse. | 38 |
| Abbildung 13: FT-IR Ergebnisse der Blockcopolymere (Proben 13–15, siehe Tabelle 6) in normalem Zustand (schwarz, –n) und nach der Bearbeitung durch Schmelzen (rot, –s) und ebenfalls durch Lösen und Ausfällen (blau, –a). | 40 |
| Abbildung 14: Kristallinität in Abhängigkeit vom Volumenanteil des PMMA. | 43 |
| Abbildung 15: XRD-Ergebnisse von PVDF-I (NG53, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1, schwarz), Blockcopolymer mit MMA (grün). | 44 |
| Abbildung 16: XRD-Kurven für drei Proben mit unterschiedlichem Volumenanteil PMMA. | 44 |
| Abbildung 17: AFM-Ergebnisse des Blockcopolymers mit MMA ($M_n = 12080 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nach 10 s Luftplasmabehandlung. Topographie (links, Höhenskala: 5 nm) und Phasenbild (rechts, Phasenmaßstab: 90°), mittlere Domänengröße= 50 nm. | 46 |
| Abbildung 18: AFM-Ergebnisse des Blockcopolymers mit MMA ($M_n = 39450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nach 10 s Luftplasmabehandlung. Topographie (links, Höhenmaßstab: 10 nm) und Phasenbild (rechts, Phasenmaßstab: 50°), mittlere Domänengröße= 75 nm. | 46 |
| Abbildung 19: MMV der Blockcopolymere (Proben 16, 17 und 18) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (NG56, Kapitel 3.4.1 Tabelle 1). | 49 |
| Abbildung 20: ^1H -NMR Spektrum eines PVDF- <i>b</i> -PS Blockcopolymers (Probe 20, Tabelle 8) mit einem $n_{\text{S}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.1. | 51 |
| Abbildung 21: FT-IR-Ergebnisse von PVDF-I (NG53, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1, schwarz) und PVDF- <i>b</i> -PS (rot). Die vertikalen Linien zeigen Peaks, die für die α (gestrichelt) oder β (durchgezogen) kristalline Phase von PVDF repräsentativ sind. Das obere Spektrum zeigt den gesamten Messbereich, das untere den für die Charakterisierung der α - und β -Phase interessanten Bereich vergrößert. | 53 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 22: FT-IR Spektren der Blockcopolymere (PVDF- <i>b</i> -PS) mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen..... | 54 |
| Abbildung 23: FT-IR Ergebnisse der Blockcopolymere (Proben 24–26, siehe Tabelle 9) in normale Zustand (schwarz, –n) und nach der Bearbeitung durch Schmelzen (rot, –s) und ebenfalls durch Lösen und Ausfällen (blau, –a)..... | 56 |
| Abbildung 24: Kristallinität in Abhängigkeit vom Volumenanteil des PS..... | 58 |
| Abbildung 25: XRD-Ergebnisse von PVDF-I (NG56, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1, schwarz) und Blockcopolymer mit Styrol (pink). | 59 |
| Abbildung 26: XRD-Kurven für Blockcopolymere mit unterschiedlichem Volumenanteil des PS. | 60 |
| Abbildung 27: AFM-Ergebnisse des Blockcopolymers mit Styrol (Probe 16) ($M_n = 19856 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nach 10 s Luftplasmabehandlung. Topographie (links, Höhenmaßstab: 10 nm) und Phasenbild (rechts, Phasenmaßstab: 30°), mittlere Domänengröße= 80 nm..... | 61 |
| Abbildung 28: AFM-Ergebnisse des Blockcopolymers mit Styrol (Probe 18) ($M_n = 33040 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nach 10 s Luftplasmabehandlung. Topographie (links, Höhenmaßstab: 10 nm) und Phasenbild (rechts, Phasenmaßstab: 90°), mittlere Domänengröße= 120 nm..... | 61 |
| Abbildung 29: MMV der Blockcopolymere (Proben 27, 28, 29 und 30) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2)..... | 64 |
| Abbildung 30: MMV der Blockcopolymere (Proben 31, 32 und 33) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (FBP9, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2). | 65 |
| Abbildung 31: ^1H -NMR Spektrum eines PVDF- <i>b</i> -PBA Blockcopolymer (Probe 29, Tabelle 10) mit einem Blocklängenverhältnis $n_{\text{BA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.66. | 66 |
| Abbildung 32: FT-IR-Ergebnisse von PVDF-I (FBP9, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2, schwarz) und PVDF- <i>b</i> -PBA (blau). Die vertikalen Linien zeigen Peaks, die für die α (durchgezogen) oder β (gestrichelt rot) und γ (gestrichelt schwarz) kristallinen Phasen von PVDF repräsentativ sind. Das obere Spektrum zeigt den gesamten Messbereich, das untere den für die Charakterisierung der kristallinen Phasen interessanten Bereich. | 68 |
| Abbildung 33: FT-IR Spektren der Blockcopolymere (PVDF- <i>b</i> -PBA) mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen..... | 70 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 34: FT–IR Ergebnisse der Blockcopolymeren (Proben 34–36, siehe Tabelle 12) im Normalzustand (schwarz, –n) und nach der Bearbeitung durch Schmelzen (rot, –s) und ebenfalls nach Lösen und Ausfällen (blau, –a)..... | 71 |
| Abbildung 35: Kristallinität in Abhängigkeit vom Volumenanteil des PBA. | 73 |
| Abbildung 36: XRD–Ergebnisse von PVDF–I (NG56, siehe Tabelle 1, Kapitel 3.4.1, schwarz) und Blockcopolymer mit Butylacrylat (rot). | 74 |
| Abbildung 37: XRD–Kurven für Blockcopolymeren mit unterschiedlichem Volumenanteil des PBA. | 75 |
| Abbildung 38: FT–IR Spektrum des PVDF– <i>b</i> –PEEMA mit $n_{\text{PEEMA}}/n_{\text{PVDF}} = 0.2$ | 78 |
| Abbildung 39: FT–IR Spektrum des Produkts aus der Synthese der Blockcopolymeren mit <i>N</i> –Vinylformamid ausgehend von PVDF–I (FBP40, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2). | 79 |
| Abbildung 40: FT–IR Spektrum des Produkts aus der Synthese der Blockcopolymeren mit Glycidylmethacrylat ausgehend von PVDF–I (FBP40, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2)..... | 80 |
| Abbildung 41: Kinetisches Modell zur Beschreibung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend vom PVDF–I Makroinitiator (Modell 1). | 83 |
| Abbildung 42: PVDF–I Konzentration als Funktion der Zeit, Simulation (Modell 1) vs. Experiment (Versuchsreihe A, Makroinitiator: NG57, $M_n = 9940 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). | 88 |
| Abbildung 43: MMA–Umsatz als Funktion der Zeit, Simulation (Modell 1) vs. Experiment (gravimetrisch und mittels NIR), Versuchsreihe A..... | 89 |
| Abbildung 44: I–PVDF–I Konzentration als Funktion der Zeit, Versuchsreihe B (Makroinitiator: FBP128, $M_n = 7250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), Modell 2 | 90 |
| Abbildung 45: MMA–Umsatz gegen Zeit, Simulation (Modell 2) vs. Experiment (gravimetrisch und mittels NIR), Versuchsreihe B. | 91 |
| Abbildung 46: Masse des Produktes in Abhängigkeit vom den eingesetzten Konzentrationsverhältnissen von Monomer und Makroinitiator (NG56, $M_n = 9800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). 93 | |
| Abbildung 47: I–PVDF–I (FBP128, siehe Tabelle 2, Kapitel 3.4.1) Konzentration als Funktion der Zeit, Simulation (Modell 2) vs. Experiment (Reaktionsreihe B)..... | 94 |
| Abbildung 48: Masse des Produktes bei Variation der Konzentrationsverhältnisse von Monomer zu Makroinitiator (FBP128). | 95 |
| Abbildung 49: Beispiele für die Definition der Blockzähler bei Terminierungsreaktionen: gelb– PVDF–Block, grau– PMMA–Block. | 96 |
| Abbildung 50: Kinetisches Modell zur Untersuchung der Zusammensetzung der Blockcopolymeren ausgehend von PVDF–I (Modell 3). | 99 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 51: Zeitlicher Verlauf der Blockcopolymer–Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Konzentration des Reglers, berechnet mit Modell 3 | 100 |
| Abbildung 52: Die Eluationskurven (links) und Molmassenverteilungen (rechts) des mit DDM synthetisierten Blockcopolymers (blau) ausgehend von PVDF–I (schwarz)..... | 101 |
| Abbildung 53: Modellierter Konzentrations–Zeit–Verlauf der Blockcopolymere im Versuch 40..... | 104 |
| Abbildung 54: Konzentrationsvergleich der verschiedene Produkts Spezies aus dem Versuch 41..... | 105 |
| Abbildung 55: Die Eluationskurven (links) und Molmassenverteilungen (rechts) der Synthese von Blockcopolymer ausgehend von I–PVDF–I mit Regler. | 106 |
| Abbildung 56: Kinetisches Modell zur Beschreibung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend von I–PVDF–I (Modell 2). | 137 |
| Abbildung 57: Kinetisches Modell zur Untersuchung der Zusammensetzung der Blockcopolymere, ausgehend von I–PVDF–I (Modell 4). | 144 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: Übersicht der PVDF–I aus der ITP in scCO ₂ | 25 |
| Tabelle 2: Übersicht der PVDF–I und I–PVDF–I aus der ITP in Emulsion. | 25 |
| Tabelle 3: Molmasse der Blockcopolymere in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration des Monomers bei einer verwendeten Makroinitiatorkonzentration von $3.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2). | 31 |
| Tabelle 4: Molmasse der Blockcopolymere in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration des Makroinitiators bei konstanter Monomerkonzentration von $3.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) und ein konstante Stoffmengenverhältnis von Mn ₂ (CO) ₁₀ zur PVDF Endgruppe von 4 zu 1. | 31 |
| Tabelle 5: Übersicht der Blockcopolymere mit unterschiedlichen Kettenlängen von PMMA. Es wurde jeweils eine Konzentration des Makroinitiators (FBP128, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) von $4.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eingesetzt. | 34 |
| Tabelle 6: Übersicht der Proben 13–15. | 40 |
| Tabelle 7: Übersicht der Molmassen der Blockcopolymere in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration des Monomers bei gleichbleibender Makroinitiatorkonzentration von $c_{\text{PVDF-I}} = 3.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NG56, Kapitel 3.4.1 Tabelle 1). | 50 |

| | |
|---|-----|
| Tabelle 8: Blockcopolymere mit verschiedenen Kettenlängen von Styrol. | 52 |
| Tabelle 9: Übersicht der Proben 24–26. | 55 |
| Tabelle 10: Übersicht der Molmassen der Blockcopolymere in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration des Monomers mit einer Makroinitiatorkonzentration von $c = 3.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2). | 64 |
| Tabelle 11: Übersicht der Molmassen der Blockcopolymere in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration des Makroinitiators (FBP9, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) und Monomers ($c = 6.31 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). | 65 |
| Tabelle 12: Übersicht der Blockcopolymere mit verschiedenen Kettenlängen von PBA. | 67 |
| Tabelle 13: Koeffizienten der kinetischen Darstellung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend von PVDF–I bei 90 °C und unter Atmosphärendruck. Hier sind $k_i(\text{CH}_2\text{--I})$ und $k_i(\text{CF}_2\text{--I})$ die Geschwindigkeitskoeffizienten der Initiierungsreaktion und $f(\text{CH}_2\text{--I})$ und $f(\text{CF}_2\text{--I})$ sind die zugehörigen Initiatoreffektivitäten. (siehe Kapitel 4.5.3) | 84 |
| Tabelle 14: Die in Modell 2 verwendeten Polymerspezies; Spezies ‚HP‘ steht für ‚Homopolymer‘, ‚DBI‘ für ‚Diblock‘, ‚MBI‘ für ‚Multiblock‘, ‚NP‘ für ‚Nebenprodukt‘, ‚EP‘ für das ‚Endprodukt‘, ‚#‘ ein aktives und ‚§‘ ein totes Kettenende. | 85 |
| Tabelle 15: Konzentration der Multiblockcopolymere und der Blockzähler aus dem Versuch B mit Modell 2 | 97 |
| Tabelle 16: Eingesetzte Konzentrationen des Reglers, Monomers und Makroinitiators. | 100 |
| Tabelle 17: Die verwendeten Polymerspezies im kinetischen Modell (Modell 4) der radikalischen Polymerisation von I–PVDF–I (Makroinitiator) und Methylmethacrylat (Monomer) mit dem Regler DDM. ‚HP‘ steht für ‚Homopolymer‘, ‚DBI‘ für ‚Diblock‘, ‚MBI‘ für ‚Multiblock‘, ‚NP‘ für ‚Nebenprodukt‘ und ‚EP‘ für das ‚Endprodukt‘. | 102 |
| Tabelle 18: Eingesetzte Konzentrationen des Reglers, Monomers und Makroinitiators in Versuch 40 und 41. | 103 |
| Tabelle 19: Initiatorzerfallskoeffizienten und Effektivität des PVDF–I (oder I–PVDF–I) Makroinitiators. | 107 |
| Tabelle 20: Reaktionsbedingungen der in scCO_2 hergestellten Makroinitiatoren. | 120 |
| Tabelle 21: Übersicht der Reaktionsbedingungen von synthetisierten Blockcopolymeren von MMA ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. | 120 |
| Tabelle 22: Übersicht der Blocklängenverhältnisse und Kristallinität der Blockcopolymere mit MMA, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. Die Struktur wurde mittels FT–IR bestimmt. | |

| | |
|---|-----|
| Bei der Proben, für die eine XRD–Analyse durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse in der folgenden Tabelle mit * markiert. | 123 |
| Tabelle 23: Übersicht der Reaktionsbedingungen von synthetisierten Blockcopolymeren mit Styrol ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. | 125 |
| Tabelle 24: Übersicht der Blocklängenverhältnisse und der Kristallinität von Blockcopolymeren mit Styrol, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. Bei der Proben, für die eine XRD–Analyse durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse in der folgenden Tabelle mit * markiert. | 126 |
| Tabelle 25: Übersicht der Reaktionsbedingungen der synthetisierten Blockcopolymere mit BA, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. | 127 |
| Tabelle 26: Übersicht der Blocklängenverhältnisse und der Kristallinität von Blockcopolymeren mit BA, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. Bei der Proben, für die eine XRD–Analyse durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse in der folgenden Tabelle mit * markiert. | 128 |
| Tabelle 27: Übersicht der Blockcopolymere von EEMA, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. | 129 |
| Tabelle 28: Übersicht der Blocklängenverhältnisse und der Kristallinität von Blockcopolymeren mit EEMA, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. Die Kristallinität wurde mittels FT–IR bestimmt. | 129 |
| Tabelle 29: Übersicht der Blockcopolymere mit NVF, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. | 130 |
| Tabelle 30: Übersicht der Kristallinität von Blockcopolymeren mit NVF, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. Die Kristallinität wurde mittels FT–IR bestimmt. | 130 |
| Tabelle 31: Übersicht der Blockcopolymere mit GMA ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. | 131 |
| Tabelle 32: Übersicht der Kristallinität von Blockcopolymeren mit GMA, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. Die Kristallinität wurde mittels FT–IR bestimmt. | 131 |

Abkürzungsverzeichnis

Methoden

| Symbol | Definition |
|---------|---|
| ATRP | Atom Transfer Radical Polymerization |
| AFM | Rasterkraftmikroskop (eng: Atomic Force Microscopy) |
| CRP | Kontrolliert radikalische Polymerisation (eng: Controlled Radical Polymerization) |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie (eng: Differential Scanning Calorimetry) |
| FT-IR | Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie |
| GPC | Gel-Permeations-Chromatographie (eng: Gel Permeation Chromatography) |
| ITP | Iod Transfer Polymerisation (eng: Iodine-Transfer Polymerization) |
| NMP | Nitroxid-vermittelte Polymerisation (eng: Nitroxide-Mediated Polymerization) |
| NIR | Nahinfrarotspektroskopie |
| NMR | Kernspinresonanzspektroskopie (eng: Nuclear Magnetic Resonance) |
| PLP-SEC | Pulsed-Laser Polymerization-Size-Exclusion Chromatography |
| RAFT | Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization |
| PREDICI | Software name/ Polyreaction Distributions by Countable system Integration |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (eng: X-Ray Diffraction) |

Chemische Verbindungen

| Symbol | Definition |
|------------------------------------|---|
| AIBN | α,α' -Azobisisobutyronitril |
| BaTiO ₃ | Bariumtitanat |
| BA | Butylacrylat |
| C ₆ F ₁₃ I | Perfluorohexyliodid |
| DDM | Dodecylmercaptan |
| DTBP | Di- <i>tert</i> -Butylperoxid |
| DMAc | <i>N,N</i> -Dimethylacetamid |
| DMC | Dimethylcarbonat |
| DMF | Dimethylformamid |
| EEMA | Ethoxyethylmethacrylat |
| GMA | Glycidylmethacrylat |
| IC ₆ F ₁₂ I | 1,6-Diiodoperfluorohexan |
| IRFI | α,ω -Diiodoperfluoralkan |
| Mn ₂ (CO) ₁₀ | Dimangandecacarbonyl |
| MMA | Methylmethacrylat |
| N ₂ | Stickstoff |
| NVF | <i>N</i> -Vinylformamid |
| PBA | Poly(butylacrylat) |
| PEEMA | Poly(ethoxyethylmethacrylat) |
| PGMA | Poly(glycidylmethacrylat) |
| PMMA | Poly(methylmethacrylat) |
| PNVF | Poly(<i>N</i> -vinylformamid) |

| | |
|---------------------|--|
| PS | Poly(styrol) |
| PVDF | Poly(vinylidenfluorid) |
| S | Styrol |
| sc(CO) ₂ | überkritisches Kohlenstoffdioxid (eng: supercritical carbon dioxide) |

Mathematische und Physikalische Größen und Einheiten

| Symbol | Einheit | Definition |
|-----------|--------------------------------------|---|
| 2θ | ° | Beugungswinkel |
| c | mol·L ⁻¹ | Konzentration |
| C_{tr} | - | Kettenübertragungskonstante |
| \bar{D} | - | Dispersität |
| f | - | Initiatoreffektivität |
| Gew. % | - | Gewichtsprozent |
| δ | ppm | chemische Verschiebung |
| λ | nm | Wellenlänge |
| k_i | s ⁻¹ | Initiierungsgeschwindigkeitskoeffizient |
| k_p | L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ | Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient |
| k_{tc} | L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ | Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient (Kombination) |
| k_{td} | L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ | Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient (Disproportionierung) |
| k_{tr} | L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ | Transfergeschwindigkeitskoeffizient |
| M_n | g·mol ⁻¹ | Zahlenmittlere Molmasse |

| | | |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|
| M_w | $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Gewichtsmittlere Molmasse |
| M_p | $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Peakmaximum der Molmassenverteilung |
| m | g | Masse |
| MMV | - | Molmassenverteilung |
| n | - | Anzahl der Monomereinheiten |
| t | h | Reaktionszeit |
| T | $^{\circ}\text{C}$ | Reaktionstemperatur |
| T_g | $^{\circ}\text{C}$ | Glasübergangstemperatur |
| T_m | $^{\circ}\text{C}$ | Schmelztemperatur |
| U | - | Umsatz |

Weitere Abkürzungen

| Symbol | Definition |
|--------|---|
| CTA | Kettentransferreagenz (eng: Chain Transfer Agent) |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| KIT | Karlsruhe Institut für Technologie |
| LAM | Less Activated Monomer |
| MH | Mark-Houwink |
| PSS | Polymer Standard Service |
| R | Radikal |
| TUC | Technische Universität Clausthal |
| UV | Ultraviolett |
| X | Halogenatom |

1. Einleitung und Zielstellung

Polyvinylidenfluorid (PVDF) zählt neben Polytetrafluorethylen (PTFE) zu den wirtschaftlich bedeutendsten Fluorpolymeren ^[1]. Diese Hochleistungskunststoffe sind insbesondere aufgrund ihrer hohen chemischen Resistenz und Temperaturbeständigkeit attraktiv ^[2,3]. Der Thermoplast PVDF kombiniert gefragte Eigenschaften mit einer guten Verarbeitbarkeit. Seine Homopolymere sind semikristalline langkettige Makromoleküle. Mit steigender Kristallinität wird das Polymer steifer und zäher. Zudem nimmt die Kriechfestigkeit zu. PVDF zeigt ferro-, piezo- und pyroelektrische Eigenschaften. Diese elektroaktiven Eigenschaften sind an die all-trans β -kristalline Phase des PVDF gebunden ^[1,4-10]. Piezoelektrische PVDF-Materialien sind allgegenwärtig und werden in verschiedenen elektronischen Anwendungen, wie zum Beispiel Kristalloszillatoren, Wandlern in Telefonlautsprechern, Kopfhörern, Sonar-Arrays und mechanischen Aktuatoren verwendet. Das semikristalline Polymer bildet neben β -Phasenmaterial, vier weitere Phasen (α -, γ -, δ - und ϵ -Phase) aus ^[11,12]. Die α -Phase ist die am häufigsten verfügbare Phase des PVDF. Zur Herstellung des bevorzugten β -Phasenmaterials wurden verschiedene Prozesse, wie z.B. ultraschnelles Abkühlen, Schmelzen unter hohem Druck, mechanisches Strecken der α -Phase und Mischen mit Poly(methylmethacrylat) (PMMA), BaTiO₃ oder Palladium untersucht. Zusätzlich zum Homopolymer von Vinylidenfluorid (VDF), kann in binären und ternären Copolymeren von VDF mit Trifluorethylen- und Chlortrifluorethylen die β -Phase von PVDF gebildet werden ^[13-15]. Copolymere von VDF können je nach Comonomer und Comonomeranteil thermoplastisches Polymer mit einer niedrigeren Kristallinität als das Homopolymer oder amorphe thermoplastische Elastomere mit geringen intermolekularen Kräften sein ^[16,17,2]. Die ersten Copolymere von VDF werden bereits 1948 patentiert ^[18]. Die Synthese erfolgte im wässrigen Medium, initiiert durch Peroxide bei 20–150 °C und unter Druck. Die meisten kommerziell hergestellten fluorierten Copolymere sind statistisch. Für Spezialanwendungen wurden Blockcopolymere, alternierende oder telechele Fluorcopolymere bereits synthetisiert. Aufgrund der einzigartigen chemischen Struktur, den besonderen physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften in Bezug auf ihre Festkörper- und Lösungsmorphologien stehen Blockcopolymere im besonderen Fokus. Häufig zeigen diese Copolymere eine Phasenseparation, wobei eine dispergierte Phase, bestehend aus einem Blocktyp in einer kontinuierlichen Matrix des zweiten Typs, erzeugt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Blockcopolymere ausgehend von Iod-funktionalisiertem PVDF (PVDF-I oder I-PVDF-I) als Makroinitiator synthetisiert. Als Comonomere wurden u.a. Methylmethacrylat (MMA) und Styrol (S) verwendet. Die synthetisierten Blockcopolymere werden hinsichtlich der Umwandlung der Kristallstruktur von α - zu β -Phase untersucht. Zudem soll der Einfluss des Blocklängeverhältnisses auf die Umwandlung der Kristallstruktur untersucht werden.

Durch die kinetische Betrachtung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend vom Makroinitiator PVDF-I bzw. I-PVDF-I und zusätzlicher Experimente, die das Umsatz-Zeit-Verhalten dieser Reaktion betrachten, soll mittels Computersimulationen eine Parametrisierung des neu entwickelten kinetischen Modells vorgenommen werden. Zusätzlich sollen die Simulationen genutzt werden, um die Blockcopolymerarchitekturen zu beschreiben, da diese analytisch nicht direkt untersucht werden können.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Polyvinylidenfluorid

Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist ein thermoplastisches teilfluoriertes Polymer, welches gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, Ölen und Säuren inert ist und eine geringe Permeabilität gegenüber Gasen und Flüssigkeiten zeigt ^[1]. Die Glasübergangstemperatur (T_g) des amorphen Materials liegt im Bereich von -40 bis -30 °C; die Schmelztemperatur (T_m) des kristallinen PVDF im Bereich von bzw. 155 – 192 °C ^[1,19,20]. Der amorphe Anteil des PVDF hat eine Dichte von $1.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, die Dichte des kristallinen Anteils liegt zwischen 1.92 und $1.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[1]. Die Schmelzdichte des Homopolymers beträgt ca. 1.45 – $1.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei 230 °C und 1 bar ^[1,19,20]. Industriell wird PVDF mittels radikalischer Polymerisation in wässrigen Emulsions- ^[21–25] oder Suspensionsverfahren ^[26,27], die fluoridierte Tenside benötigen und in einer heterogenen Phase durchgeführt werden, hergestellt ^[1]. Alternativ kann PVDF in Hochdruckzellen unter Verwendung von überkritischem CO_2 (scCO_2) in einer homogenen Phase synthetisiert werden ^[28,29].

PVDF ist typischerweise 50 – 70% kristallin mit fünf verschiedenen kristallinen polymorphen Formen, die als α , β , γ , δ , und ϵ bezeichnet werden, wobei α , β und γ am häufigsten auftreten ^[1]. Im Allgemeinen ist Polymorphismus ein Festkörperphänomen. Dieses Phänomen beschreibt die Fähigkeit eines festen Materials, das in zwei oder mehr Formen bzw. kristallinen Strukturen aus den gleichen chemischen Verbindungen vorliegen kann ^[30]. In Bezug auf PVDF unterscheiden sich die verschiedenen kristallinen Strukturen in der Konformation der Polymerkette. Diese Konformationen existieren aufgrund von Rotationen um die Einzelbindungen innerhalb der Polymerkette. Diese treten auf, um die potentielle Energie der Kette zu minimieren, welche von den inneren sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen herrührt ^[31]. Am häufigsten tritt die α -Phase mit trans-gauche-Konfiguration auf, in der die Polymerketten in unpolarer Konformation (TGTG') vorliegen, wobei Wasserstoff- und Fluoratome auf beiden Seiten der Kette in regelmäßiger Weise alternieren ^[32]. Die α Form (Abbildung 1) ist die thermodynamisch stabilste Phase. Die polare kristalline Phase (β), die eine all-trans-Konformation (TTT) der Polymerketten aufweist (Abbildung 1), kann z.B. durch Strecken oder Abschrecken erhalten werden. Andere Verfahren wie z.B. die Zugabe von Poly(methylmethacrylat) (PMMA), BaTiO_3 oder Palladium können auch zur Herstellung der β -Phase führen ^[13,33–36]. In der Literatur ^[13,33] finden sich verschiedene

Untersuchungen über die Blends von PMMA und PVDF, die zeigen, dass die β Kristallstruktur von PVDF mittels dieser Blends hergestellt werden kann, was durch die Mischbarkeit der Polymere erklärt werden kann ^[33,37–39]. PVDF und PMMA sind aufgrund der ausgeprägten energetischen Wechselwirkungen, insbesondere der Dipol– oder Van–der–Waals–Wechselwirkungen, relativ gut mit einander mischbar. PVDF hat einen starken Dipol in seiner Monomereinheit und es ist daher nicht überraschend, dass es mit einer Vielzahl anderer Polymere mischbar ist, die wiederum ein starkes elektrisches Moment zeigen. Unter all diesen Polymeren sind einige Polymere mit kommerzieller Bedeutung, wie z. B. Poly(methylmethacrylat), das eine Carbonylgruppe trägt. Der Flory–Huggins–Wechselwirkungsparameter (χ) für PVDF/PMMA Blends, der aus der Schmelzpunktniedrigung berechnet wurde, zeigt einen negativen Wert ^[33] und hängt von Zusammensetzung und Temperatur ab. Die Werte aus der Schmelzpunktniedrigung ergeben $\chi(T) = -110 \text{ K/T}$ ^[33]. Das negative Vorzeichen von χ zeigt an, dass die Mischbarkeit auf günstigen energetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Polymeren und nicht auf die Mischungsentropie zurückzuführen ist. Dieser Energiegewinn beim Mischen wird teilweise auf Wechselwirkungen zwischen den PMMA–Carbonylgruppen und den elektrischen Momenten der PVDF–Monomereinheiten und teilweise auf Wasserstoffbrücken zwischen den PMMA–Carbonylsauerstoffatomen und den PVDF–Protonen zurückgeführt. Aus sterischen Gründen begünstigen die beschriebenen Wechselwirkungen die trans–Konformationen in beiden Polymeren, dies ist mit einer Kettenverlängerung verbunden ^[33]. Mischungen mit 20 Gew.% PMMA sollen bereits gleiche Mengen an α – und β –Modifikationen aufweisen und für einen höheren PMMA–Gehalt kann die β –Modifikation dominieren, was auf die Zunahme von ausgedehnten trans–Konformationen in den PVDF–Ketten beim Mischen mit PMMA zurückzuführen sein kann. Dies fördert wiederum die Kristallisation in der β –Modifikation, wobei die Ketteneinheiten eine all–trans–Konformation annehmen ^[33]. Es kann außerdem auf die Veränderung des Glasübergangs und eine entsprechende Änderung der relativen Wachstumsraten von α und β Sphärolithen zurückzuführen sein ^[33]. Der Kristallinitätsgrad von reinem PVDF beträgt etwa 50 bis 60 Gew.%. Er nimmt in Mischungen mit PMMA in etwa proportional zur Zusammensetzung ab und fällt unter die Nachweisbarkeit, wenn der PMMA–Gehalt 50% übersteigt ^[33]. In diesem Fall wird die Kristallisation aufgrund der Erhöhung der Glasübergangstemperatur und der langen Diffusionswege kinetisch unterdrückt. Der Kristallinitätsgrad steigt beim Ziehen leicht an, was zur Umwandlung der α –Form in die β –Form führt ^[13,33].

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften, wurden in der vorliegenden Arbeit, neben den Experimenten mit Styrol und Butylacrylat, zahlreiche Experimente durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Blockcopolymere aus PMMA und PVDF auch die gleiche Kristallstrukturänderung zeigen, wie bei dem Polymerblend.

In der Arbeitsgruppe von *S. Beuermann* wurde berichtet, dass die β -Phase des PVDF nach der Funktionalisierung von Fullerenen mit PVDF dominant wird ^[40]. Aufgrund ihrer piezo-, pyro- und ferroelektrischen Eigenschaften ^[13,41], die von der Orientierung des starken Dipols in den $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ Einheiten entlang der Polymerkette herrühren, ist die β -Phase im Fokus der Forschung. Die intermediäre polare Konformation (TTTGTTTG'), γ -Phase, wird gebildet, wenn z.B. das Polymer mäßig beansprucht wird oder wenn Hochtemperaturglühen angewendet wird. Weil β - und γ -Phasen die am meisten elektrisch aktiven Phasen sind, ist das Erreichen dieser Phasen innerhalb des Materials ein wichtiges Ziel, aufgrund des starken Interesses an den genannten Anwendungsbereichen in der Elektrotechnik ^[41–43].

Heutzutage sind piezoelektrische PVDF-Materialien allgegenwärtig und werden in allen Arten von Anwendungen verwendet ^[19,44–46], einschließlich Kristalloszillatoren, Wandlern in Telefonlautsprechern, Kopfhörern, Sonar-Arrays, mechanischen Aktuatoren u.ä.. Dank seiner thermischen- und chemischen Stabilität wird PVDF als Bestandteil von Elektrolyten und Li-Ionen-Batterien eingesetzt, entweder als Bindemittel für Elektrodenmaterialien ^[16,17,44,47–50] oder als plastifizierte mikroporöse PVDF-Separatoren für Li-Ionen-Batterien ^[16,17,50].

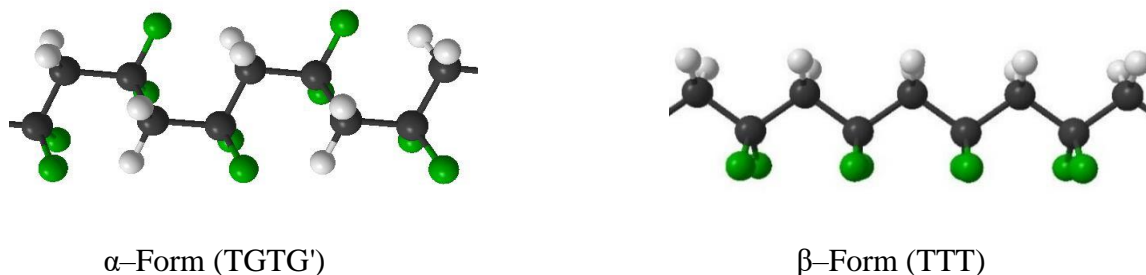


Abbildung 1: Schematische Darstellung der α - und β -Konformation des PVDF. Die grünen Atome zeigen Fluor, die weißen Wasserstoff und die schwarzen zeigen die Kohlenstoffe.

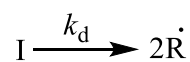
2.2 Radikalische Polymerisation

Die Kettenwachstumspolymerisation wurde seit vielen Jahrzehnten erfolgreich durch radikalische, anionische, kationische oder koordinative Polymerisation durchgeführt ^[51]. Die radikalische Polymerisation gehört zu den wichtigsten Kettenreaktionen, da sie unter relativ einfachen Reaktionsbedingungen abläuft und eine Vielzahl an Monomeren hierfür zur Verfügung stehen ^[52–57].

Die drei grundlegenden Schritte einer radikalischen Polymerisation sind die *Initiierung*, welche die Bildung von Radikalen beinhalten, sowie die Reaktion des Radikals mit einem Vinylmonomer. Darauf folgt das *Wachstum*, in dem durch die Anlagerung von weiteren Monomeren die Polymerkette wächst. Schließlich führt Kombination oder Disproportionierung zweier Radikale zur *Terminierung* der Reaktion ^[51]. Während diese grundlegenden Schritte ablaufen, kann es zu jeder Zeit als Nebenreaktion eine Übertragung des Radikals zum Lösungsmittel, zum Monomer oder auch zum Polymer geben, was die Kinetik, die Molmasse und die Architektur des Polymers beeinflussen kann.

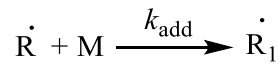
Im Folgenden werden die drei grundlegenden Schritte genauer erläutert.

Der Prozess der Ketteninitiierung beinhaltet zwei Teilschritte: der erste ist die Zersetzung des Initiators zur Bildung der Radikale R^\bullet (k_d : Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient).



Diese Radikale können auf verschiedene Arten gebildet werden, zum Beispiel durch thermische oder photochemische Zersetzung von Initiatoren, wie organischen Peroxiden und Hydroperoxiden, Azo- oder Diazoverbindungen. Andere Verfahren zur Erzeugung von freien Radikalen beruhen auf der Nutzung energiereicher Strahlung oder Redoxreaktionen. Neben diesen konventionellen Initiatoren können so genannte Makroinitiatoren verwendet werden. Dies sind Makromoleküle mit funktionellen Gruppen, durch deren Abspaltung Radikale am Kettenende entstehen können. Mit ihrer Hilfe können bspw. Blockcopolymere hergestellt werden.

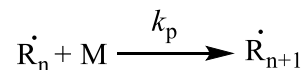
Im zweiten Teilschritt der Initiierung reagiert das neugebildete Radikal mit einem Monomer mit dem Additionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{add} . Dabei entsteht ein Makroradikal R_I^\bullet .



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Initiierung ist die Bildung der Primärradikale, da der Geschwindigkeitskoeffizient für die Dissoziation des Initiators deutlich kleiner ist, als der für die Monomeranlagerung.

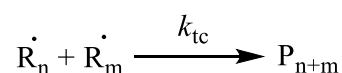
Nicht alle Primärradikale starten eine neue Kette. Die Effizienz der Radikale, mit denen sie Ketten initiieren, kann abgeschätzt werden, indem man die Anzahl der zersetzten Initiatormoleküle mit der Anzahl der gebildeten Polymerketten vergleicht. Das heißt, nur ein Teil der Initiatorkonzentration löst einen Polymerisationsprozess aus. Basierend auf diesen Beobachtungen ist die Initiierungsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Initiators $[I]$ und der sogenannten Initiatoreffektivität f . Diese kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst ^[58]. Die Effektivität ist dabei zunächst spezifisch für den jeweiligen Initiator und ist außerdem abhängig von weiteren Parametern, wie zum Beispiel der Viskosität des Reaktionsmediums, der Temperatur und der Konzentration des Initiators.

Das Wachstum einer Polymerkette erfolgt durch die Anlagerung von Monomeren an das Makroradikal $R_n \cdot$.

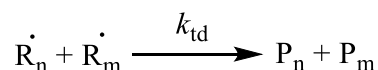


Die allgemeine Annahme ist, dass die Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig von der Kettenlänge der Makroradikale ist, das heißt, dass alle Wachstumsschritte den gleichen Geschwindigkeitskoeffizienten k_p aufweisen. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit entspricht dem Verbrauch von Monomeren im Wachstumsschritt.

Der Abbruch des Kettenwachstums erfolgt durch die Terminierungsreaktion zweier Makroradikale durch Kombination oder Disproportionierung. Im Fall der Kombination entsteht aus zwei Makroradikalen eine tote Polymerkette.



Im Fall der Disproportionierung wird ein Wasserstoffatom durch ein anderes Makroradikal abstrahieren, dies führt zu je einer Polymerkette mit gesättigtem und ungesättigtem Kettenende.



Die Terminierung ist eine diffusionskontrollierte Reaktion und wird in die drei folgenden Teilschritte unterteilt:

- (1) Translationsdiffusion (TD): diese beschreibt die Bewegung zweier Radikale aufeinander zu. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion hat eine umgekehrte Proportionalität mit der relativen Viskosität. Bei hohen Umsätzen wird die Translation der Moleküle durch die hohe Viskosität stark eingeschränkt.
- (2) Segmentdiffusion (SD): diese beschreibt die Ausrichtung der Radikalzentren.
- (3) chemische Reaktion (CR): diese stellt die eigentliche Umsetzung dar.

Die Segmentdiffusion ist bei geringem Umsatz der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Erst ab einem gewissen Umsatz wird durch die erhöhte Viskosität die Translation langsamer als die Segmentdiffusion und damit geschwindigkeitsbestimmend. Im Bereich der Translationsdiffusionskontrolle sinkt der Geschwindigkeitskoeffizient um mehrere Größenordnungen, weil die Translationsdiffusion umgekehrt proportional zur Viskosität ist (Gel-Effekt) ^[59–61]. Bei noch höheren Umsätzen wird die Reaktionsdiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Die Diffusionskontrolle der Terminierung geht auch von den reagierenden Makroradikalen selbst aus, da die Makroradikale mit steigender Kettenlänge in ihrer Beweglichkeit immer mehr eingeschränkt sind und somit langsamer diffundieren ^[62].

Die radikalische Polymerisation ist eine wichtige Polymerisationstechnik in der Industrie, mit der Massenkunststoffe wie Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen und Polyvinylchlorid hergestellt werden ^[63]. Die Polymere, die mittels radikalischer Polymerisation synthetisiert werden, weisen Molmassenverteilung (MMV) mit einer Dispersität (\bar{D}) zwischen 1.5 und 3 auf. Für die meisten Industriellenanwendungen ist die Dispersität von geringer Bedeutung. Für Spezialanwendungen wie insbesondere bei der Synthese von hybriden organischen/anorganischen Materialien mit Nanostrukturen, ist eine MMV mit kleiner Dispersität wichtig ^[64]. Um solche Polymere herzustellen, wurden verschiedene Methoden entwickelt, um eine kontrolliert radikalische Polymerisation zu erreichen. In diesen Methoden wurde versucht die positiven Eigenschaften der lebenden Polymerisation und der radikalischen Polymerisation zu kombinieren. Die drei bekanntesten Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation (IUPAC: reversible-deactivation radical polymerization (RDRP), auch Controlled Radical Polymerization (CRP) genannt) sind: Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) ^[65], die Atomtransfer radikalische Polymerisation (ATRP) ^[66] und die

reversible Additions–Fragmentierungs Kettenübertragungspolymerisation (RAFT) ^[67]. Mittels dieser Methoden werden wie bei der lebenden Polymerisation Produkte mit kleiner Dispersität hergestellt, wobei die Molmasse mit dem Umsatz steigt. Im Gegensatz zur lebenden Polymerisation findet hier eine parallele Terminierung statt, wodurch totes Polymer als Nebenprodukt gebildet wird. Der Anstieg der Molmasse wird dabei mit der Konzentration des kontrollierenden Reagenz gesteuert.

Bei der NMP wird die Kontrolle der aktiven Ketten erreicht, indem ein Nitroxid reversibel mit dem aktiven Kettenende reagiert und dieses somit deaktiviert. Das Gleichgewicht dieser reversiblen Reaktion liegt stark auf der Seite dieser nicht aktiven Spezies.

Ähnlich dazu wird bei der ATRP die Kontrolle über die wachsenden Makroradikale erreicht, indem durch Zusatz eines Organohalids ein Atomtransferprozess, katalysiert durch einen Übergangsmetallkomplex, eingeleitet wird.

Bei der RAFT Methode wird die Kontrolle der Reaktion durch eine reversible Kettenübertragung–Fragmentierungsreaktion erreicht. Dabei reagiert ein wachsendes Makroradikal an das so genannte RAFT–Reagenz unter Bildung eines intermediären Radikals. Dieses ist instabil und fragmentiert entweder zum RAFT–Reagenz zurück oder unter Abspaltung der R–Gruppe als Radikal, zum Makro–RAFT–Reagenz (Vorgleichgewicht). Das R–Radikal kann im nächsten Schritt eine neue Polymerkette starten. Das Polymerradikal kann dann an das Makro–RAFT–Reagenz addieren und ein erneutes Intermediatradikal wird gebildet, welches zwei Polymerketten trägt (Hauptgleichgewicht). Da beide Seiten des Hauptgleichgewichtes kinetisch gleichberechtigt sind, erfolgt die Fragmentierung des Intermediats mit gleicher Wahrscheinlichkeit in eine der beiden Richtungen. Bei der RAFT Polymerisation wird die Kontrolle über die Polymerisation dadurch gewonnen, dass der Kettentransfer schnell abläuft. Somit haben alle Radikalketten statistisch die gleiche Wahrscheinlichkeit, entweder als inaktive oder aktive Kette vorzuliegen.

Das PVDF Homopolymer kann mittels kontrollierter radikalischer Polymerisationen über RAFT ^[68,69] und Iod–Transfer–Polymerisation (ITP) ^[70–73] synthetisiert werden. ITP ist eine Methode, die auf der Basis der reversiblen Addition Fragmentierung Kettenübertragung beruht und in den 1970er Jahren von Tatemoto und Mitarbeitern entwickelt wurde ^[74–76]. Die Kontrolle der Polymerisation wird bei ITP durch die Verwendung der sogenannten Iod–Transfer–Reagenzien erreicht. Diese Methode wird im Kapitel 2.3 im Detail beschrieben.

Für die RAFT Polymerisation ergeben sich zwei Nachteile bei der Synthese von PVDF. Zunächst bildet das resultierende PVDF aufgrund der Kopf–Kopf–Addition und auch dem

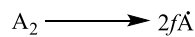
Transfer zur RAFT–Agens die nicht reaktive $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{SC}(\text{S})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ Endgruppe. Diese nicht reaktive Endgruppe macht die degenerative Transferreaktion langsam und es resultiert eine verminderte Kontrolle über das Wachstum und ein Produkt mit breiter Molmassenverteilung wird gebildet ^[77]. Das PVDF ist auch wegen dieser Endgruppe nicht reaktiv genug, um für die Synthese verschiedener Blockcopolymere verwendet zu werden ^[77]. Ein weiterer Nachteil der RAFT Polymerisation von VDF ist, dass VDF ein primäres Radikal bildet und ein „*less activated monomer*“ (LAM) ist, welches durch elektronenreiche Doppelbindungen und das Fehlen eines radikalstabilisierenden Substituenten gekennzeichnet ist ^[78]. VDF kann somit nur mit Xanthat als RAFT–Agens polymerisiert werden ^[77–82], was die Anwendung weiter limitiert.

2.3 Iod Transfer Polymerisation

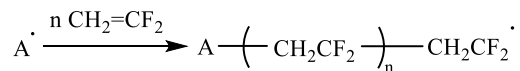
Um ein Polymer mit niedrigerer Dispersität (\bar{D}) zu synthetisieren, wird eine kontrolliert radikalische Polymerisation (CRP) angewendet. Die meisten CRP–Techniken können jedoch nicht für VDF angewendet werden, da bei VDF–Polymerisationen sehr reaktive primäre Radikale gebildet werden. Wie von *Ameduri* aufgezeigt ^[1], ist unter allen CRP–Techniken nur die Iod–Transfer–Polymerisation (ITP) geeignet, um PVDF mit niedriger Dispersität zu synthetisieren. Die Iod–Transfer–Polymerisation (ITP) von Vinylidenfluorid beruht auf einem "degenerativen Transfer" ähnlich wie bei RAFT–Methode. Abbildung 2 zeigt die verschiedenen Schritte der ITP von VDF. Das Initiierungsradikal A^\bullet wird durch Zersetzung eines herkömmlichen Initiators, wie *tert*–Butylperoxypivalat oder 2,5–Bis(*tert*–butylperoxy)–2,5–dimethylhexan, in Schritt (1) erzeugt. Dann reagiert A^\bullet –Radikal mit Monomer in Schritt (2), gefolgt von dem Wachstum des Makroradikals, wie in Schritt (3) gezeigt ist. Beim Vorgleichgewicht erfolgt der Austausch vom Iod–Atom aus den Übertragungsmittel (Chain Transfer Agent = CTA) zum wachsenden Makroradikal, welche zur Bildung der Polymerkette mit einer Iod–Endgruppe und eines neuen Initiierungsradikals führt (Schritt (3)). Das Vorgleichgewicht gilt als vollständig abgeschlossen, wenn das CTA vollständig verbraucht wurde. Große Unterschiede in der Stabilität der Reaktanden und Produkte, die in Vorgleichgewichtsschritt involviert sind, könnten dazu führen, dass das Gleichgewicht überwiegend nach rechts verschoben wird ($k_{tr} > 1$) oder nach links ($k_{tr} < 1$). Das neue Radikal, das in Schritt (3) gebildet wurde, kann weiter mit einem Monomer reagieren und wachsen (Schritt (4)). Schritt (5) zeigt ein Gleichgewicht zwischen inaktiven und aktiven

Spezies und ist thermodynamisch neutral, deshalb ist dieser Schritt entscheidend für einen kontrollierten Prozess. Wie bei jeder radikalischen Polymerisation tritt eine Abbruchreaktion auf, welche zur Bildung toter Polymerketten führt (Schritt (6)). Um das kontrollierte Verhalten zu bewahren, muss die Abbruchreaktion im Vergleich zu Übertragungsreaktionen vernachlässigbar sein.

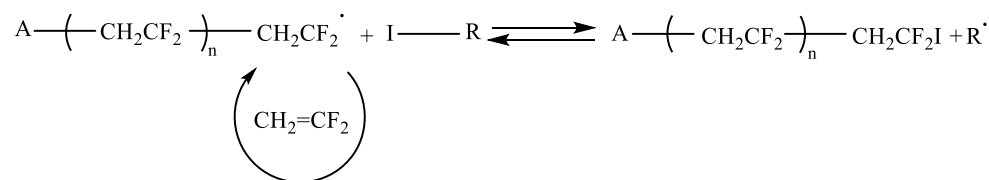
(1) Initiatorzerfall



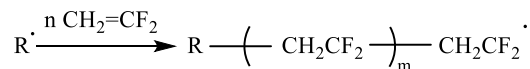
(2) Initiierung



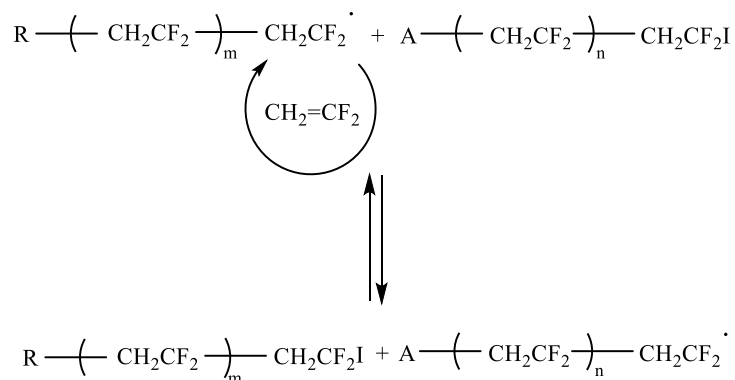
(3) Vergleichgewicht



(4) Wachstum



(5) Gleichgewicht zwischen schlafenden und aktiven Spezies



(6) Terminierung

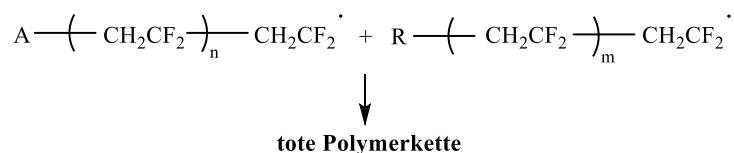


Abbildung 2: Allgemeiner Mechanismus der Iod Transfer Polymerisation von Vinylidenfluorid^[73].

Perfluoralkyliodide (RFI) oder α,ω -Diiodperfluoralkane (IRFI) sind geeignete Kettenübertragungsmittel für die ITP von PVDF ^[72,73]. Die schwache RCF₂-I Bindung (mit einer Dissoziationsenergie von 45 kJ·mol⁻¹) ^[83] kann leicht gespalten werden. Das resultierende RCF₂· Radikal ist sehr reaktiv und kann mit einer VDF-Monomereinheit reagieren. Häufig werden bei der ITP von VDF Perfluorhexyliodid oder 1,6-Diiodperfluorhexan (C₆F₁₃I) als CTA verwendet ^[72,73]. Das bei der Reaktion mit C₆F₁₃I erhaltene Polymer hatte die C₆F₁₃-Gruppe an dem einen Kettenende und das Iod-Atom an dem anderen. Das Produkt, welches unter Verwendung von IC₆F₁₂I als CTA hergestellt wurde, hat ein Iod-Atom an beiden Kettenenden, während der Rest des CTA, -C₆F₁₂-, in der Mitte der Polymerkette eingebaut ist ^[73].

VDF ist ein asymmetrisches Monomer, das bedeutet, dass das erzeugte Radikal im Wachstumsschritt die CH₂- oder CF₂-Stelle des Monomers angreifen kann. Die CF₂- und die CH₂-Stellen werden jeweils als Kopf bzw. Schwanz bezeichnet. Normalerweise sollte das fluoridierte Makroradikal (R-CF₂·) aufgrund der elektronischen, polaren und sterischen Effekte an die CH₂-Stelle addiert werden (Kopf-Schwanz-Addition) aber es kann auch die umgekehrte VDF-Addition an die CF₂-Stelle während der Polymerisation auftreten ^[84-86]. Dies führt zur Bildung von Kopf-Kopf-(-CH₂-CF₂-CF₂-CH₂-) oder Schwanz-Schwanz-(-CF₂-CH₂-CH₂-CF₂-) Strukturen (bekannt als Defektstrukturen). Die Eigenschaften des erhaltenen Materials können deren Defektstrukturen signifikant beeinflusst werden ^[87-92]. *Ameduri* berichtet, dass PVDF, welches durch Emulsion hergestellt wird, im Vergleich zum PVDF, das durch Suspensionspolymerisation synthetisiert wird, eine höhere Anzahl von Kopf-Kopf Defekten aufweist ^[73]. Diese Defekte können auch die Kristallinität des Polymers beeinflussen. Die Defektstrukturen treten meistens in kleineren Mengen, zwischen 3-7%, bei PVDF mit niedrigem Molekulargewicht auf, die durch ITP synthetisiert werden ^[1,73]. Die Kopf-Kopf-Addition kann ein -CH₂-CF₂-CF₂-CH₂· Radikal bilden, das nach der Vergleichgewichtsreaktion ein wenig-reaktives CH₂-CF₂-CF₂-CH₂-I Kettenende ergibt. *Ameduri* und *Boutevin* haben für die ITP von VDF bei 75 °C gezeigt ^[73,74], dass die Kettenübertragungskonstante C_{tr} (definiert als das Verhältnis des Geschwindigkeitskoeffizienten der Vergleichgewichtsreaktion k_{tr} zum Wachstumskoeffizienten k_p) des C₆F₁₃CH₂CF₂-I 7.4 beträgt, während sie für das HCF₂CF₂CH₂-I nur 0.3 beträgt. Eine gute Kontrolle wird durch die schnelle Dissoziation der schwachen CF₂-I Bindung gewährleistet, während die Dissoziation der CH₂-I Bindung

langsamer als der Wachstumsschritt ist und daher nur bedingt für eine Kontrolle der Polymerisation sorgt.

Die ITP von PVDF Homopolymer, die in Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, wurde entweder in überkritischem Kohlenstoffdioxid oder in Emulsion durchgeführt. *Z. Abisheva* hat in ihrer Doktorarbeit die Synthese von Polyvinylidenfluorid mit verschiedenen Transferreagenzien mittels ITP in scCO_2 untersucht ^[93]. Mittels dieser Methode wurden funktionalisierte VDF Homopolymere mit niedriger Dispersität hergestellt, welche die Möglichkeit bieten, durch die funktionale Gruppe, als Makroinitiator für die Herstellung von Blockcopolymeren verwendet zu werden. Die Synthese von Polymeren in überkritischem Kohlenstoffdioxid (scCO_2) ist eine interessante und vorteilhafte Methode. Im Vergleich zur Synthese mit organischen Lösungsmitteln, welche sonst bei der Synthese von Polymeren verwendet werden und oft sehr schädlich für die Umwelt sind, ist überkritisches Kohlenstoffdioxid ein nicht toxisches, nicht brennbares und umweltfreundliches Lösungsmittel ^[94,95]. Ein weiterer Vorteil der Synthese von Polymeren in überkritischem Kohlenstoffdioxid ist, dass scCO_2 leicht über die Verringerung des Druckes entfernt wird, sodass das Polymer keine zeitaufwändige Aufarbeitung bzw. Reinigung benötigt. Kohlenstoffdioxid ist außerdem chemisch inert und kann erfolgreich bei der Polymerisation eingesetzt werden. Die Synthese von Polymeren in Kohlenstoffdioxid ist seit 1968 bekannt ^[96,97] und es wurde als Reaktionsmedium bei der radikalischen Polymerisation von Monomeren wie Styrol ^[98] oder Acrylate wie z.B. Methylmethacrylat verwendet. Die gasförmigen fluorierten Monomere wie Vinylidenfluorid oder Hexafluorpropen sind unter hohem Druck gut mit scCO_2 mischbar und daher gut in scCO_2 polymerisierbar ^[99]. *DeSimone et al.* haben die erste Synthese von Polyfluoracrylaten im überkritischen Kohlenstoffdioxid 1992 durchgeführt ^[100]. Untersucht wurde hierbei eine freie radikalische Polymerisation von 1,1-Dihydroperfluorooctylacrylat mit AIBN als Initiator, sowohl in homogener als auch in heterogener Phase ^[100].

Die ITP der PVDF-Homopolymere, die mittels Emulsionpolymerisation synthetisiert wurden, wurde in einen Laborreaktor mittels eines halbkontinuierlichen Prozesses durchgeführt ^[101]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymere wurden durch *F. Brandl* zur Verfügung gestellt. Die Reaktionsbedingungen der PVDF-Homopolymere die mittels ITP in scCO_2 synthetisiert wurden, sind in Kapitel 3.4.1 beschrieben.

2.4 Blockcopolymere, Synthese und Anwendungen

Copolymere bestehen aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomeren und lassen sich in fünf unterschiedliche Gruppen teilen. **Statistischen** Copolymere zeigen eine zufällige Anordnung der Monomere innerhalb der Kette. Wenn die Monomere im stetigen Wechsel eingebaut sind, bilden sie ein **alternierendes** Copolymer. **Gradientencopolymere** besitzen innerhalb des Polymers einen Gradienten der eingesetzten Monomere. Wenn ein Monomer auf ein bestehendes Polymergerüst aufgefropft wird, entsteht ein **Pfropfcopolymer**. Bei den **Blockcopolymeren** ^[102] handelt es sich um aneinander gereihete Blöcke der jeweiligen Monomere. Die Blockcopolymere bestehen aus mindestens zwei unterschiedlichen Blöcken, die kovalent aneinander gebunden sind und zeigen wegen der blockweisen Anordnung der Monomere besondere Eigenschaften ^[103]. So sind die Blockcopolymere interessant, die aus Blöcke bestehen die gegensätzliche physikalische oder chemische Eigenschaften besitzen, z.B. hart/weich, hydrophil/hydrophob oder kristallin/amorph. Auf diese Weise entstehen Materialien, die Mikrostrukturen ausbilden und/oder stimuli-sensitiv sind. Beispielsweise weist ein Blockcopolymer mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Block Mikrophasenseparation auf ^[104]. Das heißt, dass die Blöcke die nicht mischbar sind, sich in Mikrostruktur anordnen. Diese Blöcke können sich aufgrund der chemischen Bindungen nicht makroskopisch trennen.

Die AB-Diblockcopolymere können in einem entsprechenden Lösungsmittel Mizellen ausbilden, bei denen sich der unlösliche Block im Inneren der Mizellen befindet. Blockcopolymere können, je nach Verteilung der Blocklängen, unterschiedliche Strukturen wie z.B. Schichtstrukturen, hexagonale Strukturen oder Kugelpackung in der Schmelze ausbilden ^[104]. Die Blockcopolymere haben sehr vielseitige Anwendungsgebiete ^[104,105]. Sie spielen eine wichtige Rolle in der Herstellung von Hochleistungskunststoffen. Beispielsweise werden sie als Kompatibilitätsvermittler in nichtmischbaren Polymerblends verwendet ^[106]. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich, ist bei der Herstellung der Biomaterialien ^[107]. Zur Behandlung von gebrochenen Hüftgelenken oder Bandscheiben wird die Anwendung verschiedener Blockcopolymere als Implantat erforscht ^[108,109]. Mizellen-bildender Blockcopolymere können vor allem als Transportmaterialien verwendet werden. Dabei befindet sich der Wirkstoff im inneren Kern der Mizellen und kann durch deren Abbau kontrolliert freigesetzt werden. Die äußeren Blöcke der Mizellen dienen hingegen dem

gezielten Transport der Mizellen, so dass der Wirkstoff nur in den erkrankten Bereichen oder Zellen freigesetzt wird^[110,111].

Blockcopolymere können mittels kontrollierten und auch nicht kontrollierten Prozesse synthetisiert werden. Sie lassen sich mittels Kettenwachstumspolymerisationen oder durch Verknüpfung zweier Endgruppen funktionalisierter Homopolymere darstellen. Geeignet sind daher sowohl radikalische Polymerisationen als auch ionische Polymerisationen^[112,113]. Die lebende Polymerisation ist eine geeignete Technik, um Blockcopolymere mit einheitlichen Strukturen herzustellen. Die kontrollierte radikalische Polymerisation ist wegen der hohen Toleranz gegenüber vielen funktionalisierbaren Monomeren die Methode der Wahl. Aus der Literatur ist eine Vielzahl an Ansätzen zur Herstellung von Blockpolymeren durch CRP bekannt^[114]. Neben dem sequenziellen Ansatz existieren auch Kupplungsmethoden, die sowohl die Endgruppenmodifizierung des Präpolymers als auch die Anwendung multifunktionaler ATRP–RAFT–Reagenzien einschließen^[114]. Der Vorteil der kontrollierten Polymerisationen ist die Darstellung von maßgeschneiderten Blockcopolymeren. Die Bildung von makromolekularen Architekturen, unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und Funktionalitäten, machen die Blockcopolymere mit ihren engen Molmassenverteilungen so besonders^[114].

2.5 Synthese der PVDF Blockcopolymere mittels photoinitiiertem radikalischer Polymerisation

Die PVDF–Blockcopolymere, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden, wurden mittels ein- oder zweistufigen Prozesses hergestellt. Im ersten Schritt wurde mittels ITP funktionalisiertes PVDF synthetisiert. Das funktionalisierte PVDF wurde dann im nächsten Schritt als ein Makroinitiator für die Synthese der Blockcopolymere verwendet. Dieser Schritt ist ein unkontrollierter Prozess und erfolgt über Aktivierung der PVDF–I bzw. I–PVDF–I inaktive Ketten, die nach der Aktivierung mit einem anderen Monomer reagieren können.

Das PVDF, das mittels Iod–Transfer–Polymerisation synthetisiert wird, besitzt zwei Iod–Endgruppen mit unterschiedlichen Reaktivitäten. Die $P_n\text{--CH}_2\text{--I}$ Endgruppe kann nicht thermisch aktiviert werden. Im Gegenteil dazu kann die $P_m\text{--CF}_2\text{--I}$ Endgruppe (mit ca. 25-mal höherer Reaktivität als $P_n\text{--CH}_2\text{--I}$ Endgruppe)^[74] leicht thermisch zersetzt werden und aktive Radikale bilden, die weitere Reaktionen starten können. Die Fähigkeit, direkt aus der

Halogenidenendgruppen des PVDF weitere Reaktionen zu initiieren und beide PVDF-I Endgruppen zu aktivieren, ist von großem Vorteil in der Synthese von definierten Block-, Graft-, und Sternstrukturen, was bis vor kurzem so nicht möglich war ^[115]. Es wurden unterschiedliche Methode verwendet ^[115], um beide Iod-Endgruppe des PVDF zu aktivieren. Mittels ATRP unter Verwendung von CuX/L wurde versucht beide Iod-Endgruppen zu aktivieren. Das CuX/L kann kaum Perfluoralkylhalogenide ^[115,116] aktivieren und daher wurde nur teilweise die PVDF-CH₂-CF₂-I Endgruppe aktiviert und die thermisch stabile PVDF-CF₂-CH₂-I Endgruppe konnte gar nicht aktiviert werden. Mittels S_N2-Azidierung konnten nur bei hohe Temperaturen (150–200 °C) oder unter Mikrowellenbestrahlung, die Iod-Gruppen durch die Azid-Gruppe ersetzt werden ^[117]. Auch dieses Verfahren konnte das Ausgangsmaterial nicht vollständig aktivieren. Mittels keiner dieser Methode wurde die Funktionalität der Iod-Endgruppe und deren Einfluss auf dem Umsatz untersucht. Die Arbeitsgruppe von *Asandei* war die erste, die berichtet hat, dass unter Verwendung von (CO)_n-M-M-(CO)_n und sichtbarem Licht eine Aktivierung beider Iod-Endgruppen des PVDF-I möglich ist ^[118]. Das durch sichtbares Licht erzeugte Metalloradikal ist ein guter Halogenabsorber. Der Mn₂(CO)₁₀ Komplex wird am meisten verwendet, da dieser Komplex preiswert und effektiv ist. Die Mn-Mn-Bindung ist schwach (20–40 kcal·mol⁻¹) ^[119,120] und die Photolyse bei sichtbarem Licht liefert das Mn(CO)₅[•] Metalloradikal mit guter Quanteneffizienz ^[121,122]. Mn(CO)₅[•] kann quantitativ, sowohl das CH₂CF₂-I als auch der CF₂CH₂-I Kettenenden aktivieren. Das Mn₂(CO)₁₀ wird bei der UV Bestrahlung oberhalb von 400 nm in einer reversiblen Reaktion homolytisch gespalten ^[122] und neue Radikale gebildet (Abbildung 3). Die gebildeten Mn(CO)₅[•] Radikale funktionieren wie Halogenabsorber, durch deren Reaktion mit Iod-funktionalisiertem PVDF, die Iod-Atome von der PVDF Kette abgehen und Mn(CO)₅I und PVDF Radikale gebildet werden (siehe Abbildung 3). Diese Reaktion ist eine irreversible Reaktion ^[123,124]. Die PVDF-CH₂[•] und PVDF-CF₂[•] Radikale können als Makroinitiator mit einem Monomer reagieren wodurch der zweite Block entsteht. Mittels Terminierung entstehen Blockcopolymere als Produkt. Diese besitzen keine Iod-Endgruppe mehr. Der Prozess folgt der freien radikalischen Polymerisation. Die Faktoren wie z.B. Blocklänge-Verhältnisse oder Blockcopolymerzusammensetzung können über die eingesetzte Menge des zweiten Monomers gesteuert werden.

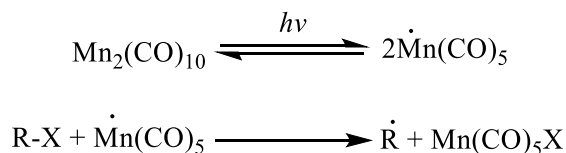


Abbildung 3: Allgemeines Schema der Halogenabsorption unter Verwendung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.
R: Alkyl oder Teilfluorieter Alkylrest, X: Halogenatom.

2.6 Computersimulation

Die Simulation chemischer Reaktion unterstützt die praktische Arbeit und ermöglicht ein besseres Verständnis der Reaktion. Für die Simulation der Reaktionen, ist ein kinetisches Modell notwendig. Daneben müssen die Reaktionsbedingungen wie die Konzentration des Edukts und die Reaktionstemperatur bekannt sein. Für die Prüfung eines Modells bzw. der Simulation, ist eine breite experimenteller Basis von Vorteil. Mit Hilfe eines vollständigen kinetischen Modells können gezielt Experimente geplant und Produkte gezielt designed werden. Mittels eines kinetischen Modells kann ebenfalls der mögliche Reaktionsmechanismus dargestellt und geprüft werden. Das kinetische Modell beinhaltet die Reaktionsgleichungen und die Geschwindigkeitskoeffizienten. Die Geschwindigkeitskoeffizienten können durch verschiedene experimentelle Methode bestimmt werden. So kann bspw. der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient (k_p) der radikalischen Polymerisation nach IUPAC mittels PLP–SEC–Methode ^[125–128] (eng: **P**ulsed **L**aser **P**olymerization–**S**ize **E**xclusion **C**hromatography) bestimmt werden.

Die Computersimulationen bieten eine mathematische Lösung zu den analytischen Fragen, die bei den chemischen Reaktionen auftreten können. Dafür kann eine deterministisch oder eine stochastische Methode verwendet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese der PVDF–PMMA–Blockcopolymere ausgehend von PVDF–I oder I–PVDF–I Makroinitiator untersucht. Für die kinetische Analyse dieser radikalischen Polymerisation, wurden verschiedene kinetische Modelle entwickelt und mit der Simulationssoftware PREDICI (Polyreaction Distributions by Countable system Integration) simuliert. Diese Software, die oft bei der Simulation der chemischen Reaktionen verwendet wird ^[129], ist deterministisch basiert und wird wegen seiner benutzerfreundlichen Handhabung bevorzugt in der Industrie verwendet ^[129]. Das Programm stellt aus dem kinetischen Modell und den Reaktionsbedingungen ein Differentialgleichungssystem auf. Dieses

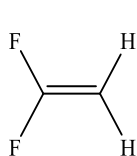
Differentialgleichungssystem wird mittels der Galerkin h–p–Methode ^[129,130], welche zum Lösen von Differentialgleichungen mit Randbedingungen gehört, gelöst. Durch die Verwendung der Software PREDICI kommt der Benutzer nicht in den direkten Kontakt mit Differentialgleichungen und numerischen Methoden.

3. Experimenteller Teil

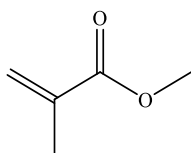
3.1 Chemikalien

3.1.1 Monomere

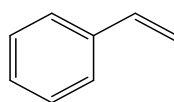
Vinylidenfluorid (VDF) (Dyneon, 99.5%), Methylmethacrylat (MMA) (Sigma-Aldrich, 99%), Styrol (S) (Sigma-Aldrich, 99.5%), Butylacrylat (BA) (Sigma-Aldrich, 99%), Ethoxyethylmetacrylat (EEMA) (Sigma-Aldrich, 97%), *N*-Vinylformamid (NVF) (TCI, 96%), Glycidylmethacrylat (GMA) (Sigma-Aldrich, 97%). MMA, S und BA wurden unter reduziertem Druck destilliert und danach im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. EEMA, NVF und GMA wurden jeweils mit Hilfe eines Inhibitor Removers und unter Stickstoff destabilisiert und im Kühlschrank bei 4 °C gelagert.



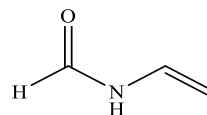
VDF



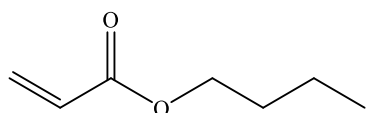
MMA



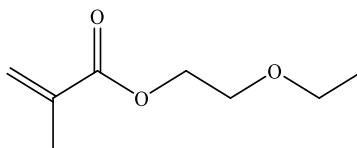
S



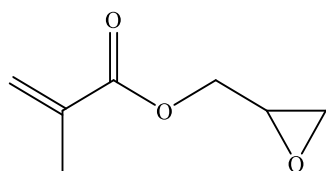
NVF



BA



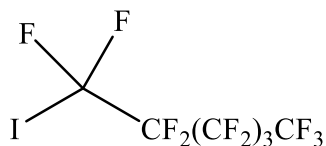
EEMA



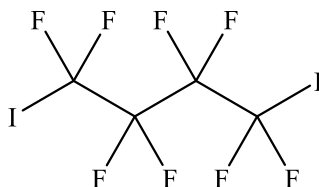
GMA

3.1.2 Transferreagenzien

Perfluorohexyliodid (Dyneon), 1,4-Diiodooctafluorobutan (Dyneon).



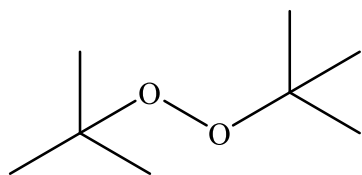
Perfluorohexyliodid



1,4-Diiodooctafluorobutan

3.1.3 Initiator

Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) (Merck, 98%).



3.1.4 Makroinitiatoren

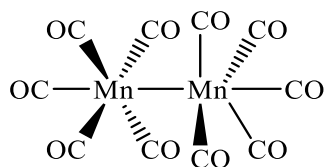
Als Makroinitiatoren wurden PVDF Homopolymere mit Iod-Endgruppen verwendet. Diese wurden entweder mit scCO₂ oder in Emulsion hergestellt. Die Informationen über deren Reaktionsbedingungen und Eigenschaften stehen im Kapitel 3.4.1 und im Anhang auf der Seite 120 zu Verfügung.

3.1.5 Lösungsmittel

Dimethylacetamid (DMAc) (Acros, 99%), Aceton, Methanol (MeOH, 95%), Dimethylcarbonat (DMC), Dimethylformamid (DMF).

3.1.6 Photoinitiator

Dimangandecacarbonyl ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) (Sigma–Aldrich, 98%).



3.1.7 Andere Chemikalien

Aceton-*d*6 (Deutero 99.8 %), DMF-*d*7 (Deutero 99.5%).

3.2 Geräte

3.2.1 Optische Hochdruckzelle

Die Polymerisationen in überkritischem Kohlenstoffdioxid wurden in einer optischen Hochdruckzelle durchgeführt. Die schematische Darstellung der Hochdruckzelle ist in Abbildung 4 gezeigt ^[131].

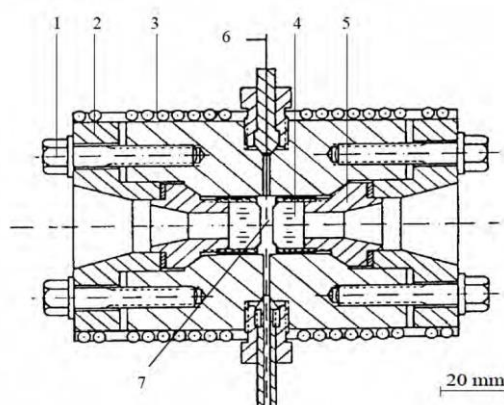


Abbildung 4: Hochdruckzelle mit Saphirfenster: 1– Schraube; 2– Flansch; 3– Widerstandsheizung; 4– Saphirfenster; 5– Stempel; 6– seitliche Verschraubung; 7– Reaktorinnenraum ^[131].

Die Hochdruckapparatur besteht aus einem zylindrischen Zellkörper, zwei Stempeln mit Fenstern, zwei Flanschen, zwei Heizschalen, einem Hochdruckrohr, einem Thermoelement, einer Heizung, Ventilen, einer Druckdose und einer Spindelpresse. Die Reaktionszelle ist ein Zylinder aus einem Nickel-basierten Edelstahl (Werkstoff RGT 601, Werkstoffnr. 24 668, Arbed Saarstahl) und ist in verschiedenen Volumengrößen vorhanden. Die Zelle wird mit Hilfe von zwei Stempeln mit Fenstern von oben und unten geschlossen. Schließlich wird die Zelle mit der Druckdose verbunden. Die Reaktion beginnt, wenn die Zelle erhitzt und mit Druck beaufschlagt wird. Wenn der gewünschte Druck erreicht ist, werden die Ventile geschlossen, um den Druck zu halten. In dieser Arbeit wurden Zellen verwendet, die bis zu einem Druck von 2000 bar und einer Temperatur von 350 °C verwendbar sind.

Weitere Informationen über die Hochdruckzellen und die Hochdruckanlage sind in den Arbeiten von *R. Siegmann* ^[132] und *Z. Abishewa* ^[93] beschrieben .

3.2.2 UV-Lampe

Es wurde eine UV-Lampe vom Typ Oriel 60006 lamp (LOT group, Darmstadt, Deutschland) genutzt. Es wurde ein Filter verwendet, damit alle Wellenlängen unterhalb 400 nm nicht durchgelassen werden.

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Messungen der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden bei einer Säulentemperatur von 45 °C unter Verwendung von DMAc mit 0.1% LiBr als Elutionsmittel durchgeführt. Das GPC-Gerät besteht aus einer isokratischen Agilent 1200-Pumpe, einem Agilent 1200 Brechungsindex-Detektor und vier PSS GRAM-Säulen (Guard, 100 Å, 3000 Å und 3000 Å) von Polymer Standard Service (PSS). Messungen wurden mit einer Flussrate von 1 ml·min⁻¹ durchgeführt. Polystyrol-Standards (PSS) wurden für die Kalibrierung verwendet.

3.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Polymere wurden auf einem Bruker AVANCE 400 MHz-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Als Lösungsmittel wurden Aceton-*d*6 sowie *N,N*-Dimethylformamid-*d*7 verwendet.

3.3.3 Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Für FT-IR-Messungen wurde ein Vertex70-Spektrometer (Bruker Optik GmbH, Bremen, Deutschland) unter Nutzung einer Globar-Quelle und einer photoakustischen Zelle (PA301) verwendet. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 20 Scans gemessen. Für die NIR-Messungen wurde eine Wolfram-Halogenlampe als Lichtquelle in Kombination mit einem CaF_2 -Strahlenteiler verwendet. Es wird ein stickstoffgekühlter InSb-Detektor benutzt.

3.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden mit einem DSC 1/500658 / 200W STARe-System von Mettler Toledo, Columbus, OH, USA, durchgeführt. Dieses System ist mit einem FRS5-Sensor und Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausgestattet. Jede Probe durchläuft einen vollständigen Heiz- und Kühlzyklus, bevor der zweite Heizlauf für die Analyse verwendet wird. Die Heiz- oder Kühlrate lag bei $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ für alle Messungen.

3.3.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

XRD-Analysen am KIT (Karlsruhe Institut für Technologie) wurden mit einem STADI-MP-Diffraktometer durchgeführt (STOE, Darmstadt, Deutschland) mit Germanium-monochromatisierter $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54060\text{ \AA}$). Die XRD-Messungen an der TUC wurden ebenfalls mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Verwendet wurde ein Bruker AXS D8 DiscoverDiffraktometer, ausgestattet mit einem General Area Diffraction System (GADDS, Bremen, Deutschland) als Detektor.

3.3.6 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Um die Phasentrennung der Copolymere zu charakterisieren, wurden dünne Polymerfilme entweder durch Gießen einer Lösung direkt auf sauberen Glimmer oder durch Spin-Coating auf das gleiche Substrat aufgetragen (5 mg Polymer in 1 ml DMAc, Spin-Coater WS-650MZ, Laurell, North Wales, PA, USA). Diese Filme wurden mit einem AFM (Extended Multimode, NanoScopeIIIa Controller, Veeco / Digital Instruments, Plainview, NY, USA) im intermittierenden Betriebsmodus (eng: intermittent contact mode auch tapping mode genannt) bei Raumtemperatur in Luft analysiert. Um die PMMA- oder PS-Blöcke selektiv zu ätzen, während das PVDF intakt bleibt, wurde in einem RF-Plasmareiniger (PDC-32G, Harrick-Plasma, Ithaca, NY, USA) erzeugtes Luftplasma für bis zu 60 s verwendet. Diese Technik wurde erfolgreich zum Vergleich von PS in PMMA-PS-Blockcopolymeren verwendet ^[133].

3.4 Durchführung der Experimente

3.4.1 ITP von PVDF Homopolymeren in überkritischem CO₂

Das funktionalisierte PVDF Homopolymer wurde mittels Iod-Transfer-Polymerisation (ITP) hergestellt. Für die Synthese der Blockcopolymere wurden zuerst PVDF-I oder I-PVDF-I Homopolymere in einer Hochdruckzelle in überkritischem CO₂ synthetisiert ^[28,93].

Bei der Synthese von PVDF Homopolymeren in überkritischem Kohlenstoffdioxid wurde Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) als Initiator verwenden. Als Transferreagenz wurde entweder Perfluorohexyl-*n*-iodid (C₆F₁₃I) oder Diiodoctafluorbutan (I-C₄F₈-I) verwendet. Die Reaktionen wurden bei 120 °C und 1500 bar Druck durchgeführt. Dazu wurde zunächst CTA und Initiator in einen Autoklav gegeben und daraufhin mit Hilfe einer Spindelpresse das Monomer (VDF) und CO₂ in den Autoklav zudosiert. Wenn alle Komponenten im Autoklav vorhanden waren, wurde der Druck im Autoklav mittels einer HPLC-Pumpe auf 350–400 bar eingestellt und die Mischung bei 5 °C gerührt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionsmischung mit Hilfe der Spindelpresse in die vorgeheizte Hochdruckzelle überführt und dann der gewünschte Druck für die Polymerisation in der Hochdruckzelle erzeugt.

Die Reaktionsbedingungen jeder Reaktion und die verwendeten Ansätzen sind im Anhang in Tabelle 20 dargestellt. Die hergestellten PVDF Homopolymere wurden unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. In der folgenden

Tabelle sind die Eigenschaften dieser Polymere sowie deren Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der PVDF-I aus der ITP in scCO₂.

| Probe | m_{CTA} (g) | $m_{\text{Ini.}}$ (g) | M_n (g·mol⁻¹) | \bar{D} | Funktionalität total (%) | Funktionalität –CH₂–I (%) | Funktionalität –CF₂–I (%) |
|--------------|--|---|--|-----------------------------|---|---|---|
| NG53 | 4.00 | 0.75 | 2000 | 1.3 | 44 | 22 | 22 |
| NG56 | 2.00 | 0.75 | 9800 | 1.4 | 37 | 20 | 17 |
| NG57 | 1.00 | 0.75 | 9900 | 2.2 | 32 | 3.0 | 29 |

Für alle Reaktionen wurde C₆F₁₃I als Transferreagenz (CTA) verwendet und ein Stoffmengenverhältnis von VDF zu CO₂ von ca. 0.3 zu 0.7 benutzt.

Darüber hinaus wurden die funktionalisierten PVDF Homopolymere mittels ITP in Emulsion hergestellt (siehe Tabelle 2) ^[101].

Tabelle 2: Übersicht der PVDF-I und I-PVDF-I aus der ITP in Emulsion.

| Probe | M_n (g·mol⁻¹) | \bar{D} | Funktionalität total (%) | Funktionalität –CH₂–I (%) | Funktionalität –CF₂–I (%) |
|---------------|--|-----------------------------|---|---|---|
| FBP9* | 4900 | 1.5 | 46 | 28 | 18 |
| FBP18 | 19900 | 1.7 | 62 | 25 | 37 |
| FBP23 | 3700 | 2.2 | 82 | 57 | 25 |
| FBP26 | 61000 | 2.9 | 39 | 13 | 26 |
| FBP33 | 20500 | 1.6 | 75 | 40 | 35 |
| FBP40* | 18000 | 2.4 | 41 | 16 | 25 |
| FBP49 | 2800 | 2.1 | 65 | 62 | 3.0 |
| FBP86* | 1074 | 1.6 | 47 | 21 | 26 |
| FBP128 | 7200 | 1.4 | 90 | 87 | 3.0 |

FBP9, FBP40 und FBP86 die mit * in Tabelle 2 markiert sind, wurden mit C₆F₁₃I hergestellt und besitzen nur eine Iod-Endgruppe. Alle anderen Polymere besitzen zwei Iod-Endgruppen.

Die Polymere, die mittels ITP in scCO₂ synthetisiert wurden, zeigen eine maximale absolute Molmasse von $M_n = 9900 \text{ g·mol}^{-1}$. Da C₆F₁₃I als Transferreagenz verwendet wurde, besaß jede Polymerkette nur eine Iod-Endgruppe. Obwohl die Polymere, die in scCO₂ synthetisiert

wurden, gute Eigenschaften zeigen, betrug die maximale Masse an Polymer, die im Rahmen dieser Arbeit in einem Versuch hergestellt wurde 6 g. Im Gegenteil zu den Polymeren, die in scCO_2 synthetisiert wurden, konnte mittels ITP in Emulsion PVDF-I und I-PVDF-I mit höherer Molmasse und in einem größeren Maßstab hergestellt werden. Die Details dieser Synthese und die Reaktionsbedingungen sind in Literatur weiter erklärt ^[101]. Außerdem ist die Funktionalität der mittels ITP in scCO_2 und Emulsion synthetisierten Polymere unterschiedlich. Die PVDF-I, die in scCO_2 hergestellt wurden, zeigen meistens eine höhere $\text{CF}_2\text{-I}$ -Funktionalität; im Gegenteil dazu zeigen die PVDF-I und/oder I-PVDF-I aus der Emulsion meistens eine höhere $\text{CH}_2\text{-I}$ -Funktionalität. Die Funktionalität des PVDF und die Größe des Anteils jeder Endgruppe spielen eine wichtige Rolle in der kinetischen Untersuchung der Synthese der Blockcopolymere. Da jede Endgruppen unterschiedlich aktiv ist, haben sie einen starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf und das Umsatz-Zeit-Verhalten. Dies wird in Kapitel 4.5 im Detail diskutiert.

Die Funktionalität des PVDF-I konnte mittels NMR und mit Hilfe der Formeln 1, 2 und 3 berechnet werden. Dafür wurden die jeweiligen Flächen unter dem charakteristischen Peak von PVDF mit Hilfe des Programms Top-Spin integriert. Die folgende Abbildung zeigt ein ^1H -NMR Spektrum von PVDF-I als Beispiel.

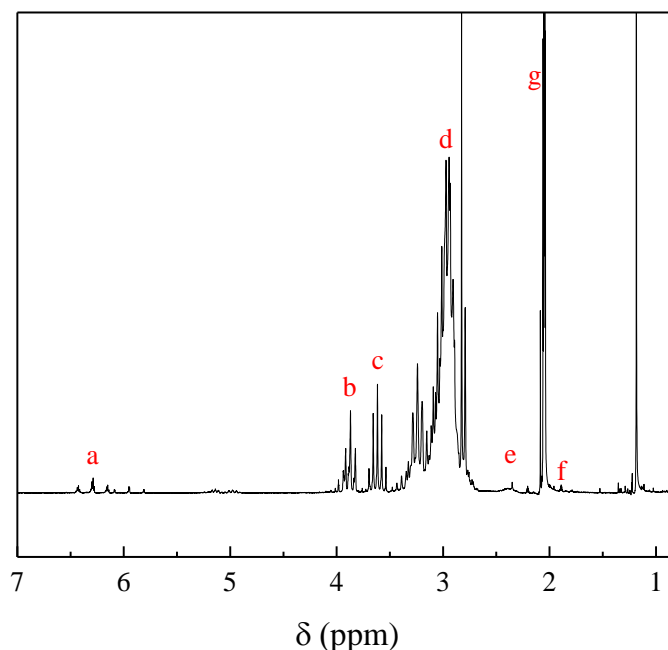


Abbildung 5: ^1H -NMR Spektrum von PVDF-I (NG53) mit $M_n = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $D=1.3$.

Laut Referenz ^[73] ist der Peak **c** bei 3.6 ppm dem $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CF}_2-\text{I}$ zugeordnet und der Peak **b** bei 3.8 ppm bezieht sich auf $-\text{CF}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{I}$. Es wird ein Peak **a** bei etwa 6.3 ppm gefunden, was darauf hindeutet, dass $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\underline{\text{H}}$ durch Übertragung auf das Lösungsmittel oder Polymer stattfindet ^[87]. Der Peak **f** bei 1.8 ist charakteristisch für $-\text{CF}_2-\underline{\text{CH}}_3$ ^[87]. Der starke Peak **d** bei 2.8–3.0 ppm bezieht sich auf die $-\text{[CH}_2-\text{CF}_2]_n\text{-Kopf-Schwanz-PVDF-Sequenz}$ und somit das reguläre Wachstum. Die $-\text{CF}_2-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CF}_2\text{-Kopf-Kopf-PVDF-Sequenz}$ ist mit einem Peak **e** bei 2.4 verbunden, der jedoch aufgrund der sehr niedrigen M_n und infolgedessen geringer Menge der Sequenz in dem Material kaum zu sehen ist. Der Aceton Peak **g** wird um 2.05 ppm beobachtet ^[87,134]. Die Funktionalitäten wurden wie folgt berechnet:

$$\text{Funktionalität} = \frac{\int b + \int c}{\int b + \int c + \frac{2}{3} \int f + \int a} \quad (1)$$

$$\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{I} = \frac{\int c}{\int b + \int c + \frac{2}{3} \int f + \int a} \quad (2)$$

$$\text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{I} = \frac{\int b}{\int b + \int c + \frac{2}{3} \int f + \int a} \quad (3)$$

Wie aus den Formeln (1) bis (3) ersichtlich wird, ist für Polymere die mit einem CTA mit einer Iod-Endgruppe hergestellt wurden, eine maximale Funktionalität von 50% möglich.

3.4.2 Synthese von Blockcopolymeren unter Verwendung von PVDF-I (oder I-PVDF-I) als Makroinitiator

Die Synthese der Blockcopolymere wurde in einem Rundkolben unter Atmosphärendruck durchgeführt. Für jede Reaktion wurden zuerst $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und PVDF-I (oder I-PVDF-I) eingewogen und in den Rundkolben gegeben. Dann wurde das gewünschte Volumen des Monomers und des Lösungsmittels mit Hilfe einer Spritze im Kolben zu der Mischung gegeben. Zudem wurde in den Kolben ein Magnetrührstab gegeben, bevor dieser mit einem Septum verschlossen wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann 10 Minuten mit N_2 gespült, um den

Sauerstoffgehalt in der Mischung zu reduzieren. Nach dem Spülen wurde mit Hilfe eines Luftballons die Stickstoffatmosphäre im Kolben erhalten. Der Kolben wurde zunächst in einem Ölbad so platziert, dass die Reaktionsmischung komplett in Öl ist und homogen aufgeheizt werden kann. Die Lampe wurde vor dem Ölbad so platziert, dass das Licht direkt zur Reaktionsmischung gestrahlt wird. Die Lampe wurde mit einem Filter ausgestattet, der die Strahlung unter 400 nm herausfiltert, welche zu dem unerwünschten Bruch der Verbindung zwischen der Carbonylgruppe und Mangan im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ Komplex führt. Die folgende Abbildung illustriert die Reaktionsapparatur.

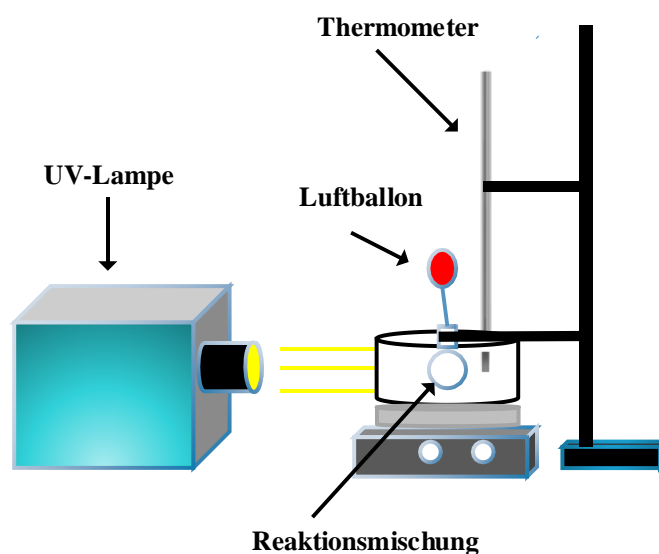


Abbildung 6: Reaktionsapparatur zur Synthese der Blockcopolymere.

Um einen einheitlichen Start der thermischen Initiierung und der photochemischen Aktivierung zu erhalten, wurde die Lampe bereits eingeschaltet, bevor der Kolben im Ölbad platziert wurde. Am Ende der Reaktionszeit, wurde der Kolben unter dem Abzug geöffnet und die Reaktionsmischung in angesäuertes Methanol gegeben, um das Polymer auszufällen. Das ausgefällte Polymer wurde dann filtriert und mehrere Male mit Methanol gewaschen, um Restmonomer und auch $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ vom Produkt zu trennen. Das Polymer wurde dann unter Vakuum getrocknet und analysiert.

Die Reaktionsbedingungen, sowie Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten für jede Probe sind in den Tabellen 21 bis 32 im Anhang auf den Seiten 120 bis 131 zusammengefasst.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Blockcopolymere

Es ist in der Literatur bekannt, dass durch die Synthese von PVDF Blockcopolymeren mit anderen fluorierten Monomeren, wie z.B. Trifluoroethylen, Tetrafluoroethylen oder auch piezoelektrisch aktiven Monomeren, wie z.B. Lactidsäure, die Ausbildung β Kristallstruktur von PVDF begünstigt werden kann ^[1,14,15]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Monomere untersucht, welche durch die Reaktion mit PVDF und die Synthese neuer Blockcopolymere, die β Phase des PVDF begünstigen sollen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der untersuchten Monomere diskutiert.

4.1.1 Synthese von Blockcopolymeren mit MMA als Comonomer

Aufgrund seines breiten Anwendungsspektrums, wurde insbesondere MMA als Monomer für den zweiten Block verwendet. Da das Polymerblend eine Kristallstrukturänderung verursacht, ist es interessant zu untersuchen, ob die Blockcopolymere aus PMMA und PVDF auch diese Eigenschaft haben. Dafür wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von PVDF Blockcopolymeren mit PMMA unterschiedliche Iod-funktionalisierte PVDF als Makroinitiatoren verwendet. Dabei wurde PVDF mit einer oder zwei Iod-Endgruppen verwendet. Wenn das PVDF mit einer Iod-Endgruppe benutzt wurde, gab es zwei mögliche Blockcopolymerstrukturen. Es wurden entweder AB-diblock oder ABA-triblock Copolymere synthetisiert. Wenn das PVDF aber zwei Iod-Endgruppen besitzt, wurden ABA-triblock oder multiblock Copolymere synthetisiert. Über diese Strukturen und deren Wahrscheinlichkeit wird im Kapitel 4.5 im Detail diskutiert. Das verwendete PVDF hatte zudem unterschiedliche Molmassen und somit auch unterschiedliche Kettenlängen. Dabei wurden Blockcopolymere mit unterschiedlicher Kettenlänge bzw. mit unterschiedlichem Anteil des jeweiligen Monomers hergestellt. Es sollte ermittelt werden, bei welcher Zusammensetzungen die β Kristallstruktur des PVDF gebildet wird.

4.1.2 Molmassen der Blockcopolymeren bestimmt mittels GPC

Die relative Molmasse jedes Blockcopolymeren konnte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden. Während GPC keine Angaben zu den absoluten Molmassen und Blocklängen aufgrund der Kalibrierung im Vergleich zu Polystyrol liefert, kann eine qualitative Aussage über die Kettenverlängerung getroffen werden.

Als ein Beispiel zeigt Abbildung 7 die Molmassenverteilung (MMV) des Makroinitiators (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) sowie die MMV von vier Blockcopolymeren, die PMMA als zweiten Block enthalten. Die MMV der Blockcopolymeren sind gegenüber der MMV des PVDF-I-Makroinitiators deutlich zu höheren mittleren Molmassen hin verschoben, was auf eine erfolgreiche Kettenverlängerung hindeutet.

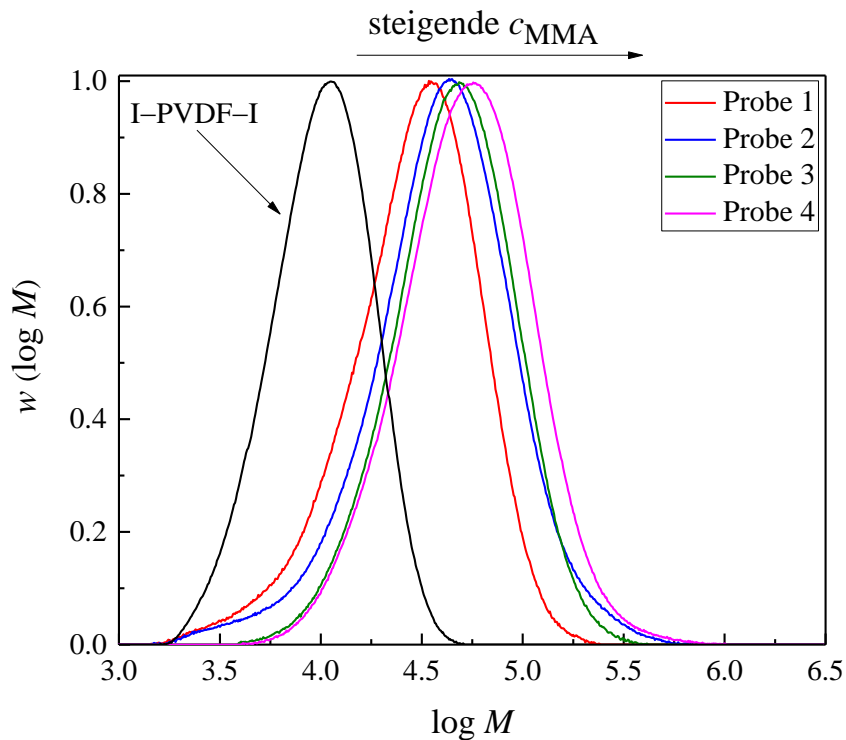


Abbildung 7: MMV Blockcopolymeren (Proben 1, 2, 3 und 4, Tabelle 3) in Vergleich zum Ausgangsmaterial (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) unter Variation der Monomerkonzentration.

Tabelle 3: Molmasse der Blockcopolymere in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration des Monomers bei einer verwendeten Makroinitiatorkonzentration von $3.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2).

| Probe | c_{MMA} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | M_p $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------|--|---|---|
| 1 | 1.56 | 20527 | 34994 |
| 2 | 2.17 | 26834 | 44842 |
| 3 | 2.68 | 33786 | 46164 |
| 4 | 3.13 | 40077 | 58108 |

Die in Tabelle 3 gezeigten Blockcopolymere wurden bei 90°C für 1 h synthetisiert, wobei DMAc als Lösungsmittel verwendet wurde. Bei den Reaktionen wurde eine konstante Konzentration des Makroinitiators (FBP128) von $3.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet. Das Stoffmengenverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur PVDF-Endgruppe war 4 zu 1. Die Konzentration des MMA hingegen wurde variiert. Die Ergebnisse aus der GPC-Analyse (M_n = Zahlenmittlere Molmasse, M_p = Peakmaximum der Molmassenverteilung) zeigen, dass je höher die Konzentration des MMA ist, desto größer ist die Molmasse des Blockcopolymers. Da mit höherer Konzentration des Monomers mehr Kettenwachstum als Terminierung stattfindet, werden längere Polymerketten gebildet. Somit ist die Abhängigkeit der Molmasse von der Konzentration des Monomers gut zu beschreiben. Wenn im Gegensatz hierzu die Konzentration des MMA konstant bleibt und die Konzentration des PVDF erhöht wird, sollte die Molmasse sinken, da mehr Radikale zu Verfügung stehen, die eine Kette starten können. Dies führt zu einer höheren Terminierungsgeschwindigkeit, wodurch kürzere Ketten gebildet werden. Diese Thesen werden durch die Daten in der folgenden Abbildung und Tabelle bestätigt.

Tabelle 4: Molmasse der Blockcopolymere in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration des Makroinitiators (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) bei konstanter Monomerkonzentration von $3.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und einem konstanten Stoffmengenverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur PVDF-Endgruppe von 4 zu 1.

| Probe | $c_{\text{I-PVDF-I}}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | M_p $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------|---|---|---|
| 5 | $1.70 \cdot 10^{-3}$ | 40897 | 61166 |
| 6 | $6.76 \cdot 10^{-3}$ | 36629 | 49542 |
| 7 | $1.35 \cdot 10^{-2}$ | 34720 | 47595 |

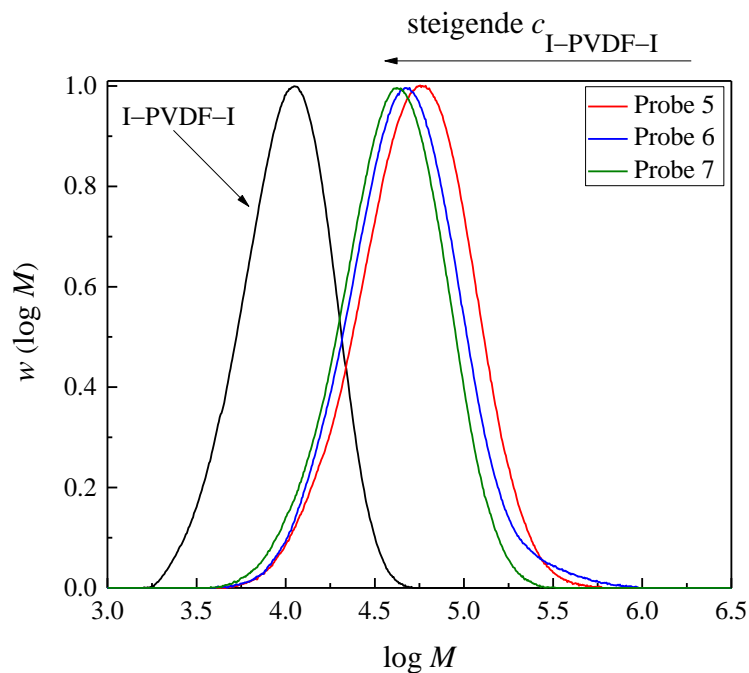


Abbildung 8: MMV Blockcopolymere (Proben 5, 6 und 7, Tabelle 4) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) unter Variation der Makroinitiatorkonzentration.

Die Konzentration des Makroinitiators und des Monomers wurden variiert, um Blockcopolymere mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu synthetisieren. Da wie bereits beschrieben, mittels GPC lediglich die erfolgreiche Kettenverlängerung nach der Polymerisation bestätigt werden kann, wurde die Zusammensetzung der Blockcopolymere mittels NMR Analyse untersucht und die Blocklängenverhältnisse zwischen PVDF und PMMA bestimmt. Diese wird in Kapitel 4.1.3 beschreiben.

4.1.3 Bestimmung der Blocklängenverhältnisse mittels NMR Analyse

Um Blockcopolymere mit unterschiedlichen Blocklängen zu synthetisieren, wurden verschiedene Parameter variiert. Es wurden Makroinitiatoren mit unterschiedlichen Kettenlängen verwendet und das Stoffmengenverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur Makroinitiator-Endgruppe über einen weiten Bereich variiert. Da die Iod-Atome der Makroinitiatoren mit längeren Ketten schwieriger abgespalten werden konnten, wurden die Reaktionen mit PVDF mit höherer Molmasse mit einer höheren Menge von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durchgeführt. Das Stoffmengenverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur PVDF Endgruppe wurde von 2 zu 1 bei

kurzkettigem PVDF bis hin zu 16 zu 1 bei langkettigem PVDF variiert. Um ein optimales Stoffmengenverhältnis zwischen PVDF Endgruppe und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zu finden, wurden mehrere Versuche durchgeführt und mittels NMR analysiert. Zuerst wurde eine Blindreaktion von PVDF-I und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Abwesenheit von MMA durchgeführt. Die Reaktion wurde mit 100 mg PVDF-I ($M_n = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und 36 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, gelöst in 3 ml DMAc, unter UV-Bestrahlung bei 40 °C für 3 Stunden durchgeführt. Es wurde erwartet, dass das gebildete PVDF-Radikal ein H-Atom entweder aus dem Lösungsmittel oder aus dem Polymer abstrahiert. Abbildung 9 zeigt das ^1H -NMR-Spektren des Ausgangsmaterials (bezeichnet als PVDF-I) und PVDF, erhalten aus der Blindreaktion (als PVDF-H bezeichnet). Wie erwartet zeigt PVDF-I beide Iod-Endgruppen. Wie im Kapitel 3.4.1. beschrieben, ist der Peak bei 3.6 ppm dem $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{I}$ zugeordnet und der Peak bei 3.8 ppm bezieht sich auf $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{I}$. Beide Peaks sind im Spektrum von PVDF-H nur sehr schwach. Stattdessen wird ein Peak bei etwa 6.3 ppm gefunden, was darauf hinweist, dass $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{H}$ durch Übertragung auf das Lösungsmittel oder Polymer entsteht. Das grüne Spektrum, das sich auf PVDF-H bezieht, zeigt auch einen Peak bei etwa 1.75 ppm, der $-\text{CF}_2-\text{CH}_3$ darstellt und von $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{I}$ stammt, nachdem I durch H ersetzt wurde. Der einzelne Peak bei 4.55 ppm weist auf das Vorhandensein von $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ hin ^[135], das aus der Terminierung über Disproportionierung stammt. Die Peaks bei 2.19 und 2.13 ppm repräsentieren das $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ -Motiv. Der starke Peak bei 2.8–3.0 ppm in beiden Spektren bezieht sich auf die $-\text{[CH}_2-\text{CF}_2\text{]}_n$ -Kopf-Schwanz-PVDF-Sequenz. Die $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2$ -Kopf-Kopf-PVDF-Sequenz ist mit einem Peak bei 2.4 ppm verbunden. Der Aceton Peak wird um 2.05 ppm gesehen. Beim Blindversuch wurde ein Molverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zu PVDF von 2 zu 1 eingesetzt und trotzdem wurden beide Kettenenden fast vollständig aktiviert. Aufgrund dieses Versuchs und anderen Versuchen mit verschiedenen Makroinitiatoren, wurde festgestellt, dass ein Stoffmengenverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur PVDF Endgruppe von 4 zu 1 ausreichend ist, um alle Kettenenden vollständig zu aktivieren.

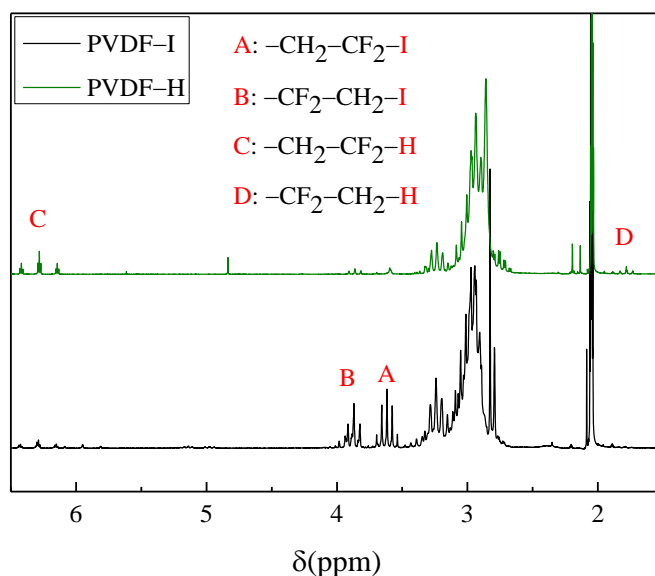


Abbildung 9: ^1H -NMR Spektren von PVDF-I (Ausgangsmaterial, NG53 siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1) und PVDF-H (Produkt) aus dem Blindversuch.

Zusätzlich wurde das Molverhältnis zwischen dem Makroinitiator und MMA bzw. deren Konzentrationen variiert. Um den Einfluss des Lösungsmittels auf den Umsatz auch zu untersuchen, wurden verschiedene Lösungsmittel verwendet. Eine Übersicht dieser Variationen steht in Tabelle 21 auf den Seiten 118–120 im Anhang zur Verfügung. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Synthese der Blockcopolymeren, die vom gleichen Makroinitiator (FBP128, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) synthetisiert wurden, beispielhaft dargestellt.

Tabelle 5: Übersicht der Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Kettenlängen von PMMA. Es wurde jeweils eine Konzentration des Makroinitiators von $4.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eingesetzt (FBP128, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2).

| Probe | c_{MMA} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $n \text{ VDF}$ | $n \text{ MMA}$ |
|-------|--|---|-----------------|-----------------|
| 8 | 0.59 | 22984 | 113 | 69.0 |
| 9 | 1.11 | 26558 | 113 | 121 |
| 10 | 1.56 | 30620 | 113 | 178 |
| 11 | 1.98 | 36529 | 113 | 227 |
| 12 | 2.35 | 39005 | 113 | 244 |

Alle Blockcopolymere, die in Tabelle 5 gezeigt sind, wurden beim 90 °C und 1 h Reaktionszeit synthetisiert. Als Lösungsmittel wurde 2 mL DMAc benutzt und ein Stoffmengenverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur PVDF-Endgruppe von 4 zu 1 verwendet. Die Konzentration des MMA wurde variiert. Die jeweiligen Monomereinheiten können mittels ^1H -NMR bestimmt werden. Die Molmasse des Makroinitiators ist bekannt. Mittels GPC wurde die relative Molmasse des PVDF relativ zu Polystyrol gemessen. Mittels der Mark-Houwink (MH) Konstante und der folgenden Gleichung kann die absolute Molmasse des Makroinitiators berechnet werden:

$$\log(M_2) = \frac{1}{1+a_2} \cdot \log \frac{K_1}{K_2} + \frac{1+a_1}{1+a_2} \cdot \log(M_1) \quad (4)$$

Wobei M_1 die relative Molmasse ist, die mittels GPC bestimmt wurde. $a_1 = 0.69$ und $K_1 = 0.013 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ sind die MH Konstanten für Polystyrol in DMAc bei 45 °C ^[136,137] und $a_2 = 0.683$ und $K_2 = 0.018 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ sind die MH Konstanten für PVDF ^[128,138]. M_2 entspricht der absoluten Molmasse des PVDF, die mittels Gleichung 4 berechnet werden kann.

Durch die absolute Molmasse des PVDF kann die Kettenlänge bzw. der Polymerisationsgrad des PVDF bestimmt werden. Damit und mit Hilfe der ^1H -NMR können die Kettenlänge bzw. Monomereinheiten des MMA im Blockcopolymer ebenfalls berechnet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 10 zeigt beispielhaft ein Blockcopolymer von PVDF und PMMA. Der starke Peak bei etwa 3.6 ppm ist der $-\text{OCH}_3$ -Gruppe von PMMA und die zwei starken Peaks zwischen 0.8 und 1.2 ppm der $-\text{CH}_3$ -Gruppe an der Hauptkette von PMMA zugeordnet. Zusätzlich ist die Methylengruppe von PVDF den Peaks bei 2.4 und 3.0 ppm zugeordnet. Die Integration des Peaks bei 3.6 ppm für PMMA und bei 2.4 und 3.0 ppm für PVDF ermöglicht die Berechnung des Verhältnisses der Blocklängen gemäß Gleichung 5.

$$\frac{n_{\text{MMA}}}{n_{\text{VDF}}} = \frac{\frac{1}{3} \int \text{CH}_3(3.6\text{ppm})}{\frac{1}{2} \int \text{CH}_2(3.0\text{ppm}) + \frac{1}{2} \int \text{CH}_2(2.4\text{ppm})} \quad (5)$$

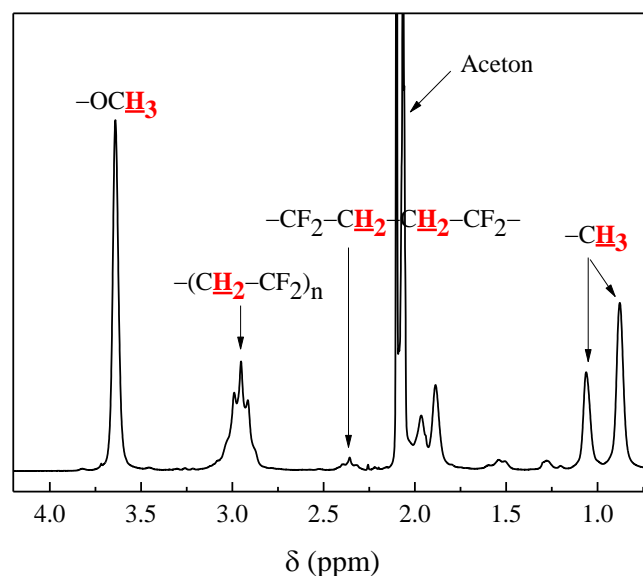


Abbildung 10: ^1H -NMR Spektrum eines PVDF-*b*-PMMA Blockcopolymer (Probe 8, Tabelle 5) mit einem $n_{\text{MMA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.61.

Durch Variation verschiedener Parameter wurden Blockcopolymer mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen hergestellt. Die Blocklängenverhältnisse $n_{\text{MMA}}/n_{\text{VDF}}$ wurden von 0.05 bis zu 5.68 variiert. Die synthetisierten Blockcopolymer wurden hinsichtlich ihrer Kristallinität und deren Abhängigkeit vom Blocklängenverhältnis mittels verschiedener Analysemethoden untersucht.

4.1.4 Untersuchung der Kristallstruktur mittels FT-IR

Um Informationen über die Kristallinität der Produkte zu erhalten, wurden FT-IR-Spektren aufgenommen. Die FT-IR-Spektren des PVDF-Homopolymers und des Blockcopolymers sind in Abbildung 11 gezeigt. Einer der deutlichsten Unterschiede ist die starke Bande bei 1730 cm^{-1} die der Carbonylgruppe in PMMA (grünes Spektrum) zugeordnet ist, die im PVDF-Spektrum nicht vorhanden ist. Außerdem zeigt das IR-Spektrum des PMMA-Blockcopolymers einen breiten Peak bei 2951 cm^{-1} , der Methoxygruppe von PMMA zu zuordnen ist. Die Peaks bei 1151 sowie bei 1193 cm^{-1} repräsentieren die C-F-Schwingungen des PVDF-Blocks. Die Spektren zeigen deutlich das Vorhandensein beider Monomereinheiten in den Produkten an.

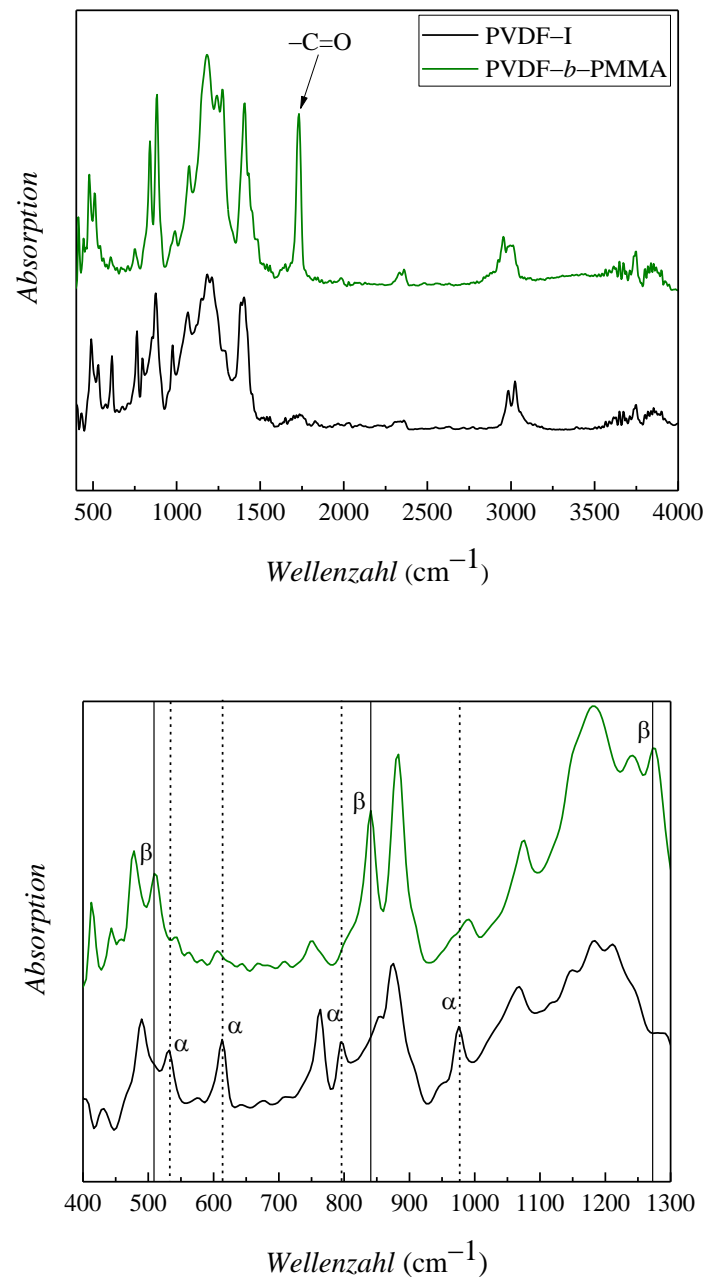


Abbildung 11: FT-IR-Ergebnisse von PVDF-I (NG53, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1) und PVDF-*b*-PMMA (grün). Das obere Spektrum zeigt den gesamten Messbereich, im unteren ist der für die Charakterisierung der α - und β -Phase interessante Bereich vergrößert dargestellt. Die vertikalen Linien zeigen Peaks, die für die α (gestrichelt) oder β (durchgezogen) kristalline Phase von PVDF repräsentativ sind.

Um Informationen über die Kristallinität des PVDF-Blocks zu erhalten, werden die vergrößerten Spektren in dem Wellenzahlenbereich von 400 bis 1300 cm^{-1} betrachtet, der im

unteren Teil von Abbildung 11 dargestellt ist. Das Spektrum des PVDF-I-Makroinitiators zeigt deutliche Peaks bei 532, 614, 795 und 976 cm^{-1} , was das Vorhandensein der α -Phase anzeigt. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum des Blockcopolymers die oben erwähnten Peaks nur schwach oder gar nicht. Neue Peaks bei 510, 841 und 1276 cm^{-1} treten auf, was auf das Vorhandensein von β kristallinen PVDF-Domänen im Copolymer hinweist. Daher wird angenommen, dass die Bildung von PVDF-*b*-PMMA mit einer Änderung der Kristallinität der PVDF-Segmente verbunden ist. Der Peak bei 841 cm^{-1} im IR-Spektrum kann auch dem γ -Phasenmaterial zugeordnet werden, jedoch sind weitere Peaks bei 776, 812, 833 und 1234 cm^{-1} , die ebenfalls für die γ -Phase typisch sind, nicht zu sehen.

Es wurde zunächst der Einfluss des MMA Anteils auf die Kristallinität des Blockcopolymers untersucht. Abbildung 12 zeigt einen Vergleich zwischen den IR-Spektren vier verschiedener Blockcopolymere. Alle diese Blockcopolymere sind mit demselben Ausgangsmaterial (FBP128, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) und identischen Reaktionsbedingungen synthetisiert. Um die FT-IR-Ergebnisse der verschiedenen Proben mit einander vergleichen zu können, sind alle FT-IR-Spektren normiert auf die C-F-Schwingungen des PVDF-Blocks bei 1151 cm^{-1} , die unabhängig von dem Kristallstruktur und bei allen Proben zu erkennen sind. Für einen einfacheren Vergleich wurden jeweils vier Peaks (zwei α Peaks (gestrichelt) und zwei β Peaks (durchgezogen)) als Referenz bei allen Proben mit einander verglichen.

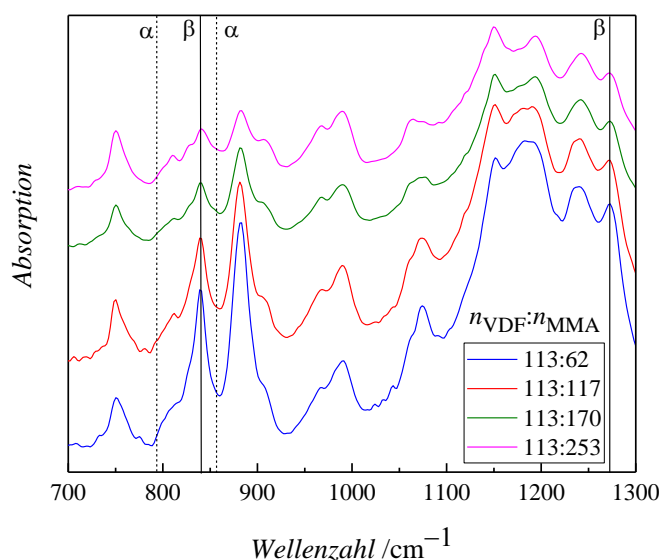


Abbildung 12: FT-IR Spektren der Blockcopolymere (PVDF-*b*-PMMA) mit unterschiedlichen Blocklängsverhältnisse.

Alle Proben in Abbildung 12 zeigen die charakteristischen β -Phase Peaks, jedoch sinkt die Intensität der Peaks mit steigendem Anteil des PMMA. Die charakteristische α -Phase Peaks waren in keinem der Spektren zu sehen. Die für eine γ -Phase charakteristischen Peaks sind ebenfalls in keinem der Spektren zu sehen.

Der Vergleich aller synthetisierten Blockcopolymere mit MMA zeigt, dass für $n_{\text{MMA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.05 bis 3 die charakteristischen IR-Peaks gefunden wurden, die dem β -Phasenmaterial zugeordnet werden. Bei einem Blocklängenverhältnis $n_{\text{MMA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.11 bis 2 sind ausschließlich die charakteristischen β -Phasen Peaks im IR sichtbar. Mit zunehmendem Blocklängenverhältnis wird der Anteil an kristallinem Material reduziert.

Durch weiterführende Experimente konnte zusätzlich festgestellt werden, welchen Einfluss die Bearbeitung der Blockcopolymere mittels Schmelzen und Abkühlen der Blockcopolymere, sowie ein erneutes Lösen in DMAc und Ausfällen des Blockcopolymers auf das Vorhandensein der β -Phase hat. Die folgenden Abbildungen zeigen die FT-IR Ergebnisse von drei verschiedenen Blockcopolymeren, die mit dem selben Makroinitiator unter gleichen Reaktionsbedingungen synthetisiert wurden. Dabei wurde die Konzentration des MMA variiert. Jede Probe wurde dreimal mittels FT-IR analysiert. Das schwarze Spektrum, gekennzeichnet durch -n, zeigt die IR-Ergebnisse des Blockcopolymers ohne Bearbeitung. Das blaue Spektrum, gekennzeichnet durch -a, repräsentiert die IR-Ergebnisse des Blockcopolymers nachdem das Polymer nochmals in DMAc gelöst und in angesäuertem Methanol ausgefällt wurde. Schließlich zeigt das rote, mit -s gekennzeichnete Spektrum die IR-Ergebnisse des Blockcopolymers nachdem es bei 165 °C für 15 Minuten geschmolzen und danach bis zur Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Für einen einfachen Vergleich wurden die drei charakteristischen β -Phasen Peaks (gestrichelt) und zwei für die γ -Phase charakteristischen Peaks (durchgezogen) als Referenz bei allen Proben mit einander verglichen.

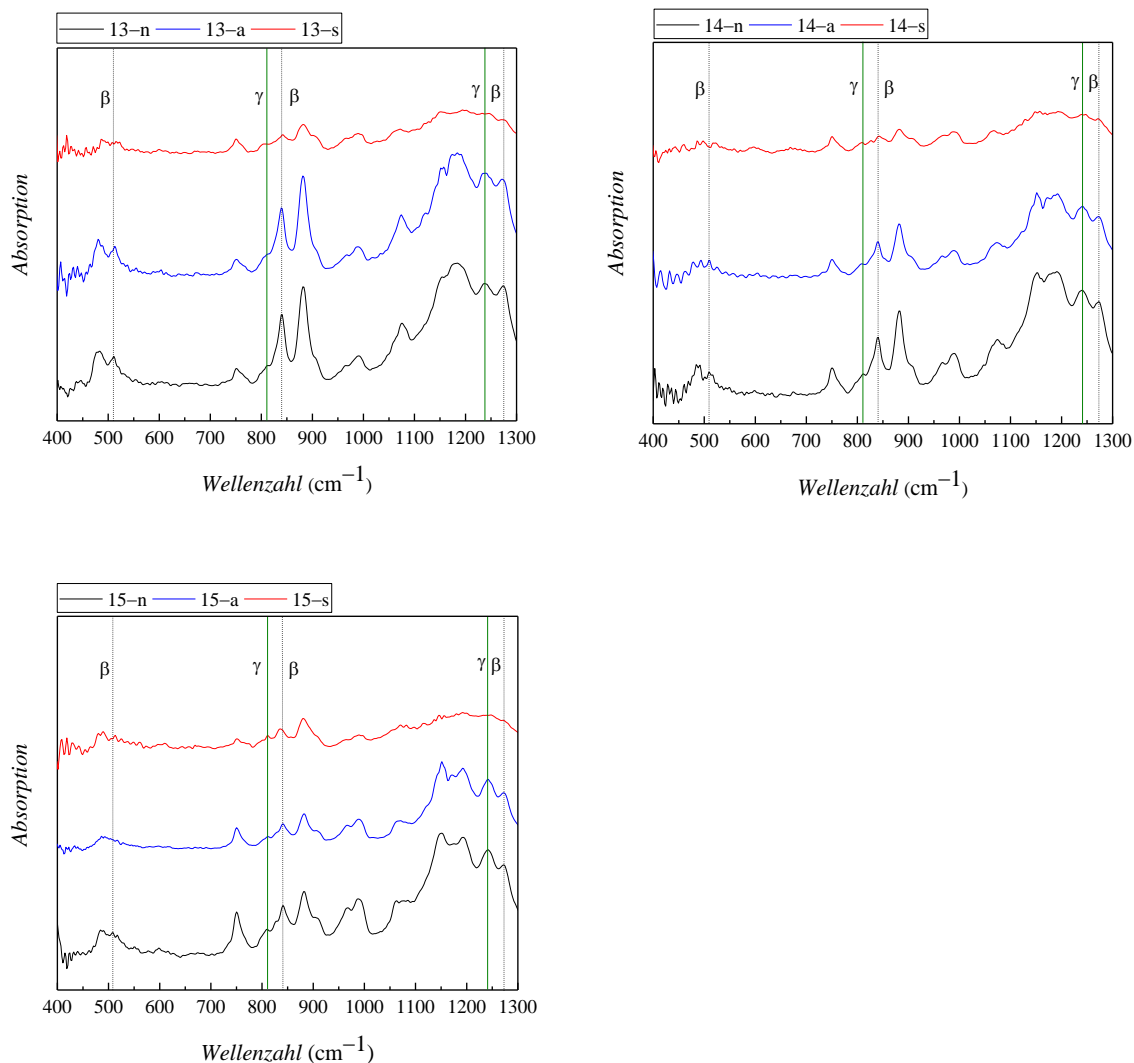


Abbildung 13: FT-IR Ergebnisse der Blockcopolymere (Proben 13–15, siehe Tabelle 6) in normalem Zustand (schwarz, -n) und nach der Bearbeitung durch Schmelzen (rot, -s) und ebenfalls durch Lösen und Ausfällen (blau, -a).

Tabelle 6: Übersicht der Proben 13–15.

| Probe | M_n $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | n VDF | n MMA |
|-----------|---|---------|---------|
| 13 | 18197 | 113 | 59.0 |
| 14 | 28069 | 113 | 106 |
| 15 | 39096 | 113 | 225 |

Die nicht bearbeiteten Proben (schwarze Spektren) zeigen alle charakteristischen β -Phasen Peaks. Wie erwartet, nimmt die Intensität der Peaks mit steigendem Anteil des PMMA im Blockcopolymer von Probe 13 zur Probe 15 ab. In allen diese Proben ist ein charakteristischer

γ -Phasen Peak beim 1234 cm^{-1} ebenfalls als eine kleine Schulter zu sehen. Die IR-Spektren, die nach dem Lösen und nochmaligem Ausfällen aufgenommen wurden (blaue Spektren), zeigen im Vergleich zum unbehandelten Zustand der Proben keinen Unterschied in der Kristallstruktur. Die Intensität der Spektren ist ebenfalls nicht verändert. Nur die Intensität des Peaks bei 840 cm^{-1} ist nach der Behandlung etwas niedriger geworden. Durch das Schmelzen der Proben nimmt jedoch die Intensität der charakteristischen β -Phasen Peaks im Vergleich zu den unbehandelten Proben, sehr stark ab. Zudem sind die Peaks bei 510 und 1276 cm^{-1} nicht mehr zu erkennen und der Peak beim 840 cm^{-1} zeigt sehr niedrige Intensität. Bei Probe 15 ist der Peak von 840 cm^{-1} zu 833 cm^{-1} verschoben, welcher ein charakteristischer γ -Phasen Peak ist. Ein weiterer charakteristischer γ -Phase Peak ist als eine kleine Schulter bei 1234 cm^{-1} zu erkennen. Die Peaks, die für eine α -Phase des PVDF charakteristisch sind, sind bei keiner der Proben zu erkennen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kristallstruktur der PVDF-PMMA-Blockcopolymere durch das Lösen und nochmalige Ausfällen kaum beeinflusst wurden. Im Gegenteil dazu wurde die Kristallstruktur nach dem Schmelzen mehr in γ -Phase umgewandelt, wobei auch gemischte β - und γ -Phasen Strukturen erkannt wurden.

Für die Bestimmung der Kristallstruktur der Blockcopolymere sind weitere analytische Methoden wie DSC und XRD nötig.

4.1.5 Untersuchung der Kristallinität des Blockcopolymers und seine Abhängigkeit von φ_{PMMA} mittels DSC

Mittels DSC Analyse konnte bestimmt werden, wie hoch die Kristallinität des Blockcopolymers ist. Außerdem ergab die Schmelztemperatur weitere Hinweise darauf, in welcher Kristallstruktur das PVDF vorlag. Da die α - und β -Phasen des PVDF einen Schmelzpeak im Bereich zwischen $167\text{--}172\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen und die γ -Phase einen Schmelzpeak im höheren Temperaturbereich zwischen $179\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweist ^[13]. Es wurde auch die Abhängigkeit des Kristallisationsgrads vom Volumenanteil des PMMA im Blockcopolymer untersucht. Der Volumenanteil des PMMA (φ_{PMMA}) wurde mittels Gleichung 6 berechnet werden:

$$\varphi_{\text{PMMA}} = \frac{n_{\text{MMA}} \cdot \frac{M_{\text{MMA}}}{\rho_{\text{PMMA}}}}{\left(n_{\text{MMA}} \cdot \frac{M_{\text{MMA}}}{\rho_{\text{PMMA}}} \right) + \left(n_{\text{VDF}} \cdot \frac{M_{\text{VDF}}}{\rho_{\text{PVDF}}} \right)} \quad (6)$$

Der maximale Kristallisationsgrad eines Blockcopolymers aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen, der mittels DSC bestimmt wurde, lag bei 40.6% und wurde bei einem Volumenbruch von PMMA im Blockcopolymer von 0.13 beobachtet. Mit steigendem Volumenanteil des PMMA im Blockcopolymer sinkt folgerichtig der Kristallisationsgrad, da PMMA vollständig amorph ist. Abbildung 14 illustriert die Abhängigkeit der Kristallinität verschiedener Blockcopolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung vom Volumenanteil des PMMA.

Die oben erwähnten Schmelztemperaturen sind die Literaturwerten für das Homopolymer PVDF. Im Fall von Blockcopolymeren von PVDF mit PMMA, sinken die Schmelztemperatur und die Kristallisationstemperatur ebenfalls in Abhängigkeit vom PMMA Anteil, da das PMMA amorph ist.

Mittels dieser Analyse konnte außer dem Kristallisationsgrad der Blockcopolymere und seiner Abhängigkeit vom $n_{\text{MMA}}/n_{\text{VDF}}$ bzw. vom Volumenanteil des PMMA keine weitere Information über die Kristallstruktur des Blockcopolymers erlangt werden. Es konnte nur festgestellt werden, dass in Blockcopolymeren mit PMMA keine γ -Phase des PVDF vorhanden ist, da dieser Kristallstruktur eine höhere Schmelztemperatur im Vergleich zu α - und β -Phasen zeigt und keine der Blockcopolymere mit PMMA eine solche Schmelztemperatur im Bereich der γ -Phase vorwies. Eine Übersicht alle Blockcopolymere und deren Ergebnisse aus der DSC steht im Anhang auf den Seiten 123–125 zur Verfügung.

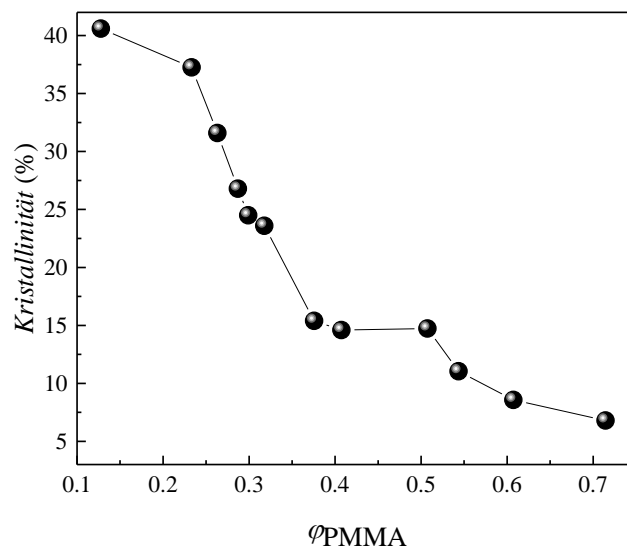


Abbildung 14: Kristallinität in Abhängigkeit vom Volumenanteil des PMMA.

4.1.6 Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD

Wie aus der Literatur bekannt, erfordert die fehlerfreie Identifizierung von β -Phasen-PVDF zusätzliche Analysen wie Röntgendiffraktometrie (XRD) ^[13]. Die Ergebnisse von den XRD-Messungen von PVDF-I in Vergleich zu davon ausgehend synthetisiertem Blockcopolymer sind in Abbildung 15 dargestellt. Wie dort ersichtlich ist, unterscheiden sich die Spektren deutlich. Die PVDF-I-Kurve zeigt Peaks bei 2θ -Werten von 17.66, 18.30, 19.90 und 26.56 °, die mit der α -Phase in Beziehung stehen ^[13]. Andererseits wird für das Blockcopolymer nur ein Peak mit einem Maximum bei etwa 20.26 ° beobachtet, welcher auf die Anwesenheit von β -Phasenmaterial hinweist. Peaks, die für die γ -Phase bei 2θ -Werten von 18.50, 19.20 oder 20.04 ° typisch sind, werden nicht gefunden ^[13]. Somit legen die Ergebnisse von FT-IR und XRD die Umwandlung von α - zu β -Phasen-PVDF-Domänen in dem Copolymer nahe.

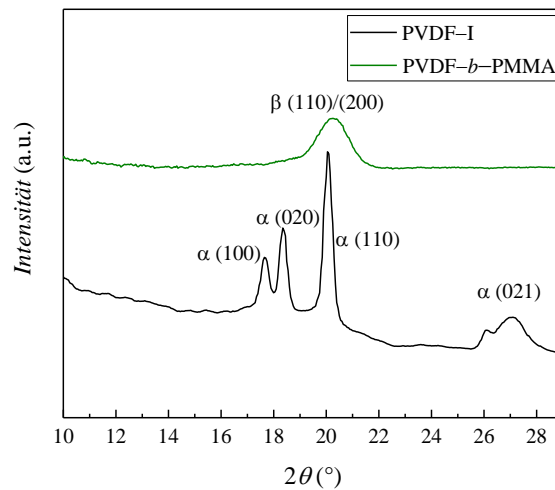


Abbildung 15: XRD–Ergebnisse von PVDF–I (NG53, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1, schwarz), Blockcopolymer mit MMA (grün).

Abbildung 16 vergleicht die XRD–Ergebnisse der Proben mit einer PMMA–Volumenfraktion von 0.33, 0.46 und 0.66 in dem Blockcopolymer. Während es deutlich ist, dass keine signifikanten Beiträge aus der α – oder γ –Phase enthalten sind, ist ein quantitativer Vergleich der XRD–Ergebnisse verschiedener Proben nicht möglich. Die DSC–Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Integration des Schmelzpeaks und des Kristallinitätsgrades proportional zum Blocklängenverhältnis und Volumenanteil von PMMA im Blockcopolymer ist. In allen Fällen nehmen die Integrale des Schmelzpeaks und des Kristallinitätsgrades wie zu erwarten ab, wenn der Volumenanteil von PMMA im Blockcopolymer ansteigt.

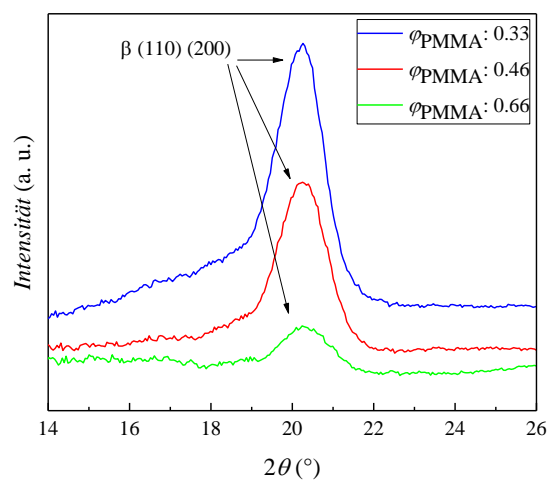


Abbildung 16: XRD–Kurven für drei Proben mit unterschiedlichem Volumenanteil PMMA.

Da die meisten Blockcopolymere, die nach FT-IR und XRD Analyse definitiv die β -Kristallstruktur gezeigt haben, einen Volumenanteil von PMMA zwischen 0.20–0.55 haben, wurde eine These aufgestellt warum die Bildung der β -Phase begünstigt ist. Die β -Phase des PVDF ist die gestreckte Struktur des PVDF. Es ist aus der Literatur bekannt, dass sich bei Blockcopolymeren, die einen Anteil eines Monomers zwischen 0.3–0.6 vorweisen, laminare Strukturen bilden ^[139,140]. Wenn die Polymere linear und gestreckt über einander liegen, führt dies dazu, dass sich die Wasserstoffatome von PVDF in Richtung der Sauerstoffatome der Carbonylgruppe des PMMA drehen und Wasserstoffbrücken bilden. Dies kann so zur Bildung einer all-trans β -Konformation von PVDF führen. Es wird daher angenommen, dass bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen, bei denen die Blockcopolymere einen Volumenanteil von PMMA zwischen 0.20–0.55 vorweisen, eben solche laminare Strukturen gebildet wurden.

4.1.7 Untersuchung der Mikrophasenseparation der Blockcopolymere mittels AFM

Um eine mögliche Mikrophasenseparation der zwei Polymerblöcke zu prüfen, wurden verschieden Proben zu Dünnschichten auf Glimmer aufgeschleudert und diese anschließend mittels AFM auf eine Phasenseparation hin untersucht. Das selektive Ätzen der PMMA-Blöcke mittels Luftplasma war nötig, da ohne dies flache Filme entstanden, auf denen keine Phasentrennung ersichtlich war. Das Phasenbild kontrastiert auf halbquantitative Weise Unterschiede in den Materialeigenschaften, z.B. Härte und Viskoelastizität. Nach 10 s Luftplasmabehandlung jeder Probe war eine Höhenvariation im Topographiebild (linke Seite jeder Abbildung) sichtbar und das Phasenbild zeigte kleine helle Domänen in einer kontinuierlichen Matrix (rechte Seite jeder Abbildung). Diese Domänen können mit einer PVDF-reichen Mikrophase assoziiert sein und die Größe dieser Domänen ist proportional zu den Molverhältnissen der Blöcke. Es ist bemerkenswert, dass die kontinuierliche Matrix, in der die hellen PVDF-Domänen eingebettet sind, eine viel kleinere Oberflächenfraktion in der in Abbildung 17 gezeigten Probe einnimmt, im Vergleich zu der Probe, die in Abbildung 18 dargestellt ist. Diese Beobachtung entspricht der Abnahme der PMMA-Volumenfraktion im Blockcopolymer bei der Probe in Abbildung 17 mit $\varphi_{\text{PMMA}} = 0.33$ verglichen mit der in Abbildung 18 gezeigten Probe mit $\varphi_{\text{PMMA}} = 0.85$.

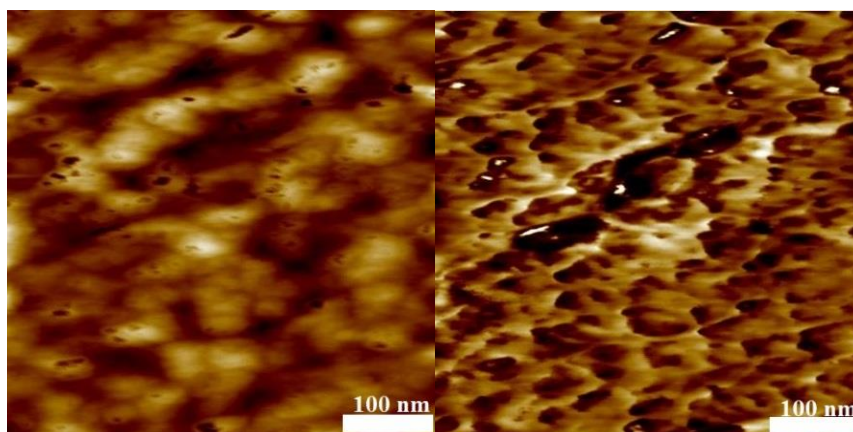


Abbildung 17: AFM–Ergebnisse des Blockcopolymers mit MMA ($M_n = 12080 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nach 10 s Luftplasmabehandlung. Topographie (links, Höhenskala: 5 nm) und Phasenbild (rechts, Phasenmaßstab: 90°), mittlere Domänengröße= 50 nm.

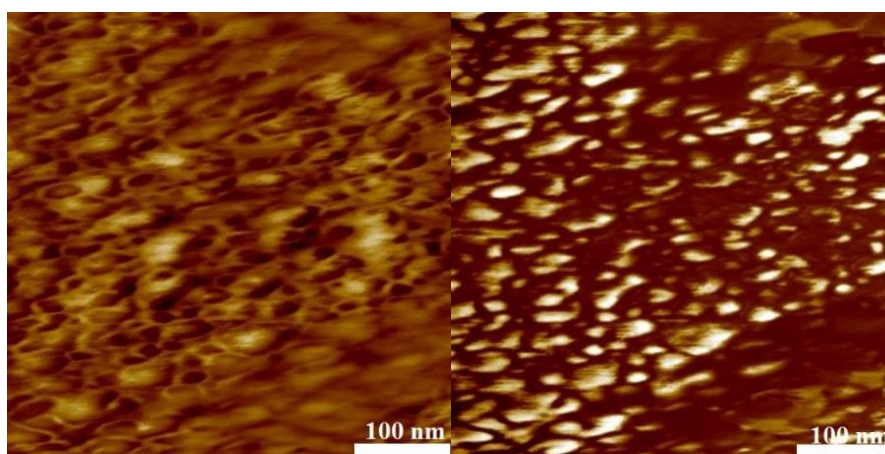


Abbildung 18: AFM–Ergebnisse des Blockcopolymers mit MMA ($M_n = 39450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nach 10 s Luftplasmabehandlung. Topographie (links, Höhenmaßstab: 10 nm) und Phasenbild (rechts, Phasenmaßstab: 50°), mittlere Domänengröße= 75 nm.

4.1.8 Zusammenfassung

Nach *Asandei et al.* kann das gesamte Polymermaterial bei UV–Bestrahlung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von PVDF–I ^[115,135] funktionalisiert werden. $\text{Mn}(\text{CO})_5$ –Radikale, die aufgrund von

UV-Bestrahlung erhalten werden, abstrahieren Iod von beiden PVDF-I-Endgruppen. Die resultierenden PVDF-Radikale initiieren die radikalische Polymerisation von MMA, die zu Blockcopolymeren von VDF und MMA führen, wie durch die GPC-Analysen und NMR-Spektren gezeigt wurde. Die FT-IR-Spektren legen nahe, dass die Kristallphase von der α -Phase im Falle von PVDF-I in β -Phasen-PVDF-Domänen im Falle der Blockcopolymeren transformiert wird. XRD-Messungen bestätigten die Umwandlung von α zu β kristalliner Phase. Variierende Blocklängenverhältnisse $n_{\text{MMA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.05 bis 3 führten zu einer β -Phasenkristallinität. Für Verhältnisse von 0.11 bis 2 wurde reines β -Phasenmaterial nachgewiesen. Auch die Peakintensität im FT-IR ist proportional zum Blocklängenverhältnis und nimmt mit steigendem MMA Anteil ab. Die Literatur^[33,37–39] besagt, dass die Mischbarkeit von PVDF und PMMA nicht von der Temperatur abhängt, was auf Wechselwirkungen zwischen der Carbonylgruppe von PMMA und dem Dipolmoment von PVDF sowie auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Aus sterischen Gründen führen die oben erwähnten Wechselwirkungen zu einer all-trans-Konformation in beiden Polymeren. Ferner kann die Anwesenheit von MMA-Einheiten die Glasübergangstemperatur von PVDF verändern, was die relativen Wachstumsraten von α - und β -Phase beeinflusst^[33]. Nach dynamischen mechanischen Messungen kann reines PVDF vier Relaxationen erfahren, wenn Frequenz und Temperatur verändert werden^[33,39,141]. Eine dieser Relaxationen, die mit dem Glasübergang einhergeht, kann nach Zugabe von PMMA zu höheren Frequenzen und Drücken verschoben werden. Grundsätzlich erleichtert PMMA die Relaxation von einem niedrigeren Energieniveau, was durch die Unterbrechung der Wechselwirkungen und Korrelationen zwischen den permanenten PVDF-Dipolmomenten in der amorph-kristallinen-Interphase und die Verbesserung der dielektrischen Relaxationsmöglichkeiten erklärt werden kann^[33,39,141]. Die Piezoelektrizität und Pyroelektrizität von PVDF sind mit der Existenz einer Restpolarisation verbunden, die proportional zum Kristallinitätsgrad ist^[33]. PMMA umgibt als amorphe Phase einzelne Kristallite und beeinflusst daher den Grad der Kristallinität. Außerdem wurde auch festgestellt, dass die Bildung einer laminaren Struktur^[139,140] die Bildung einer all-trans-Konformation begünstigen kann.

Der Einfluss der Bearbeitung durch Schmelzen oder Lösen und nochmaligem Ausfällen auf die Kristallstruktur der Blockcopolymeren wurde ebenfalls mittels FT-IR untersucht. Durch nochmaliges Lösen und Ausfällen wurde eine vernachlässigbare Änderung der Struktur der Polymere erkannt. Nach dem Schmelzen wurde hingegen in den meisten Fällen, zusätzlich zu den β -Phase Peaks, einige charakteristische γ -Phasen Peaks erkannt.

Die AFM-Ergebnisse weisen auf eine Phasentrennung der PMMA- und PVDF-Segmente hin. Mischungen entsprechender Homopolymere zeigen in den AFM-Bildern keine ausgeprägte Phasentrennung. Die Daten zeigen, dass das Verhältnis beider Monomereinheiten innerhalb der Blockcopolymere die Strukturbildung beeinflusst.

4.2 Synthese von Blockcopolymeren mit Styrol als Comonomer

Styrol ermöglicht eine Vielzahl von Produkten^[142], da es viele Vorteile bietet, die von den Verbrauchern sehr geschätzt werden. Dies macht Styrol zu einem interessanten Monomer, welches ebenfalls gut radikalisch polymerisiert werden kann. In Kapitel 4.1.1 wurde gezeigt, dass die Blockcopolymere mit MMA zur Bildung der β -Struktur des PVDF führen können. In diesem Kapitel werden nun die Blockcopolymere diskutiert, die ausgehend von PVDF-I (oder I-PVDF-I) und Styrol synthetisiert wurden.

4.2.1 Bestimmung der Molmassen der Blockcopolymere mittels GPC

Die relative Molmasse jedes Blockcopolymeres konnte mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt werden. Als ein Beispiel zeigt Abbildung 19 die Molmassenverteilung (MMV) des Makroinitiators (NG56, Kapitel 3.4.1 Tabelle 1) und dreier Blockcopolymere, die Polystyrol (PS) als zweiten Block enthalten. Die Blockcopolymer-MMV ist gegenüber der MMV des PVDF-I-Makroinitiators zur höheren Molmasse verschoben, was auf eine erfolgreiche Kettenverlängerung hindeutet.

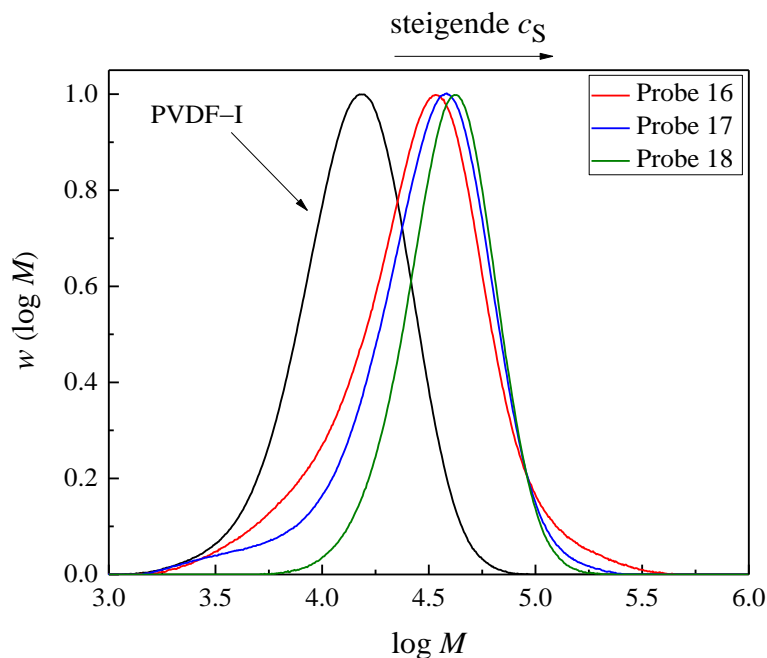


Abbildung 19: MMV Blockcopolymere (Proben 16, 17 und 18) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (NG56, Kapitel 3.4.1 Tabelle 1).

Tabelle 7: Übersicht der Molmassen der Blockcopolymere in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration des Monomers bei gleichbleibender Makroinitiatorkonzentration von $c_{\text{PVDF-I}} = 3.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NG56, Kapitel 3.4.1 Tabelle 1).

| Probe | c_s $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | M_p $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------------|---|---|---|
| 16 | 3.00 | 19865 | 34034 |
| 17 | 4.50 | 21669 | 37554 |
| 18 | 5.40 | 33040 | 39687 |

Die in Tabelle 7 genannten Blockcopolymere wurden bei 90 °C für 1 h synthetisiert, wobei DMAc als Lösungsmittel verwendet wurde. Ein Stoffmengenverhältnis zwischen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und PVDF-Endgruppe von 4 zu 1 wurde bei alle Reaktionen eingesetzt und die Konzentration des Makroinitiators wurde konstant gehalten, während die Konzentration des Styrol variiert wurde. Die Ergebnisse aus der GPC-Analyse zeigen, dass je höher die Konzentration des Styrol ist, desto größer ist die Molmasse des Blockcopolymers. Da mit höherer Konzentration des Monomers mehr Kettenwachstum als Terminierung stattfindet und so längere Polymerketten gebildet werden, ist die Abhängigkeit der Molmasse von der Konzentration des Monomers gut zu verstehen.

Die Blockcopolymere, die mit Styrol als Comonomer synthetisiert wurden, zeigten im Vergleich zu anderen Blockcopolymeren (z.B. MMA oder Butylacrylat als Comonomer) eine höhere Dispersität (siehe Tabelle 23 auf der Seite 125–126 im Anhang). Es wurde bei manchen Blockcopolymeren auch ein bimodaler Peak in der MMV gesehen. Diese können damit erklärt werden, dass Styrol eine relativ hohe Transferkonstante besitzt ^[143,144]. Durch den Transfer zum Monomer wurden neue Radikale gebildet, welche zur Bildung von Styrololigomeren als Nebenprodukt führt und so zu einer höheren Dispersität.

4.2.2 Bestimmung der Kettenlängenverhältnisse mittels NMR Analyse

Um Blockcopolymere mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen zu synthetisieren, wurden verschiedene Makroinitiatoren verwendet. Hierbei wurden auch die Konzentrationen des Makroinitiators und des Styrols variiert. Es wurde ein Stoffmengenverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur PVDF-I-Endgruppe (oder I-PVDF-I) von 4 zu 1 eingesetzt und die Reaktionen bei 90 °C für 1 h durchgeführt. Eine Übersicht aller Proben und deren Reaktionsbedingungen stehen im Anhang auf den Seiten 125–126 in Tabelle 23 zur Verfügung.

Das ^1H -NMR-Spektrum eines Blockcopolymers bestehend aus PVDF und Styrol, ist in Abbildung 20 dargestellt.

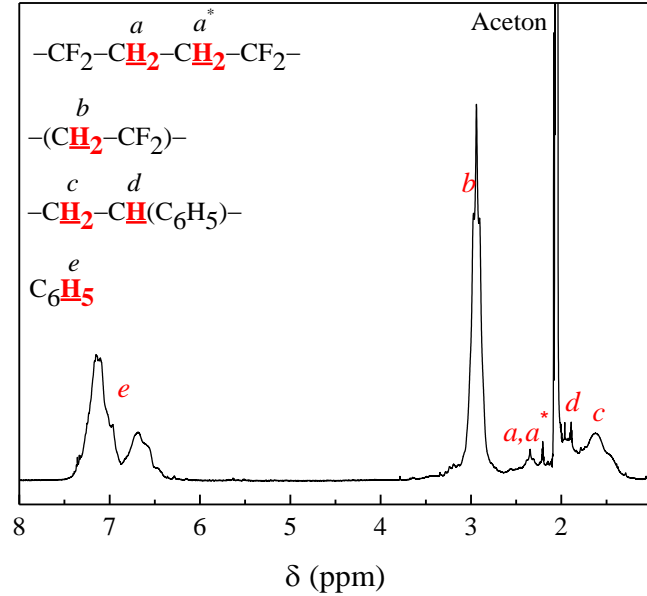


Abbildung 20: ^1H -NMR Spektrum eines PVDF-*b*-PS Blockcopolymers (Probe 20, Tabelle 8) mit einem $n_{\text{S}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.1.

Die starken Peaks bei etwa 6.6 bis 7.2 ppm sind den aromatischen Ring von PS zugeordnet. Zwei weitere Peaks bei 1.94 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-$) und 1.63 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-$) sind ebenfalls charakteristisch für PS. Zusätzlich sind die Peaks bei 3.0 und 2.4 ppm zu sehen, die den Methylengruppen in PVDF zugeordnet sind. Die Integration der Peaks bei 6.6 bis 7.2 ppm für PS und bei 2.4 und 3.0 ppm für PVDF ermöglicht die Berechnung des Verhältnisses der Blocklängen gemäß Gleichung 7.

$$\frac{n_{\text{S}}}{n_{\text{VDF}}} = \frac{\frac{1}{5} \int \text{C}_6\text{H}_5(6.6-7.2\text{ppm})}{\frac{1}{2} \int \text{CH}_2(3.0\text{ppm}) + \frac{1}{2} \int \text{CH}_2(2.4\text{ppm})} \quad (7)$$

Die folgende Tabelle zeigt Blockcopolymere mit den verschiedenen Blocklängenverhältnissen der jeweiligen Monomere. Bei den Beispielen in Tabelle 8 wurde lediglich die Styrol Konzentration variiert.

Tabelle 8: Blockcopolymere mit verschiedenen Kettenlängen von PS.

| Probe | c_s $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | M_n $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | n_{VDF} | n_s |
|-----------|---|---|------------------|-------|
| 19 | 0.56 | 31451 | 113 | 7.0 |
| 20 | 1.06 | 33828 | 113 | 11 |
| 21 | 1.90 | 38778 | 113 | 29 |
| 22 | 3.14 | 46024 | 113 | 39 |
| 23 | 4.66 | 56321 | 113 | 61 |

Für die Herstellung der in Tabelle 8 aufgeführten Blockcopolymere wurde jeweils eine Konzentration des Makroinitiators (FBP128, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) von $9.25\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eingesetzt. Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, war eine Verlängerung der Polystyrol-Blöcke durch Erhöhung der Styrolkonzentration erfolgreich.

Durch Variation verschiedener Parameter wurden Blockcopolymere mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen hergestellt. Das Blocklängenverhältnis n_s/n_{VDF} wurde von 0.01 bis 2 variiert. In den nächsten Unterkapiteln wird die Kristallinität der Blockcopolymere und deren Abhängigkeit vom Blocklängenverhältnis mittels verschiedener Analysemethoden diskutiert.

4.2.3 Untersuchung der Kristallstruktur mittels FT-IR

Um Informationen über die Kristallinität der Polymere zu erhalten, wurden FT-IR-Spektren aufgenommen. Die FT-IR-Spektren des PVDF-Homopolymers (NG53, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1) und des Blockcopolymers sind in Abbildung 21 dargestellt. Das Spektrum des Blockcopolymers mit PS (rotes Spektrum) zeigt die aromatische CH-Streckschwingung bei 2850, 2923, 3025 und 3060 cm^{-1} . Die Peaks bei 1493 und 1062 cm^{-1} sind der aromatischen C-C-Streckschwingung zugeordnet. Die Peaks bei 3000 und 3100 cm^{-1} repräsentieren die C-H-Schwingungen und Peaks bei 1151 sowie bei 1193 cm^{-1} C-F-Schwingungen des PVDF-Blocks. Die Spektren zeigen deutlich das Vorhandensein beider Monomereinheiten in den Produkten an.

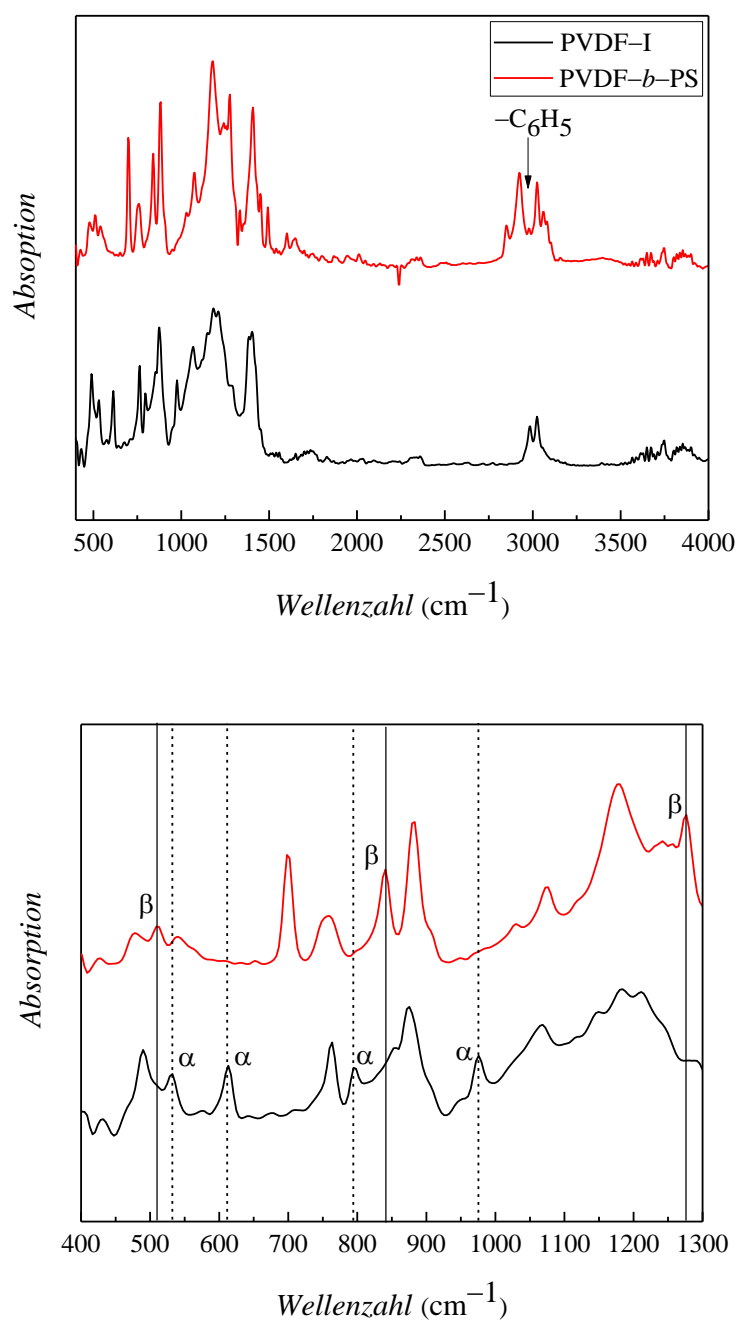


Abbildung 21: FT-IR-Ergebnisse von PVDF-I (NG53, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1, schwarz) und PVDF-*b*-PS (rot). Die vertikalen Linien zeigen Peaks, die für die α (gestrichelt) oder β (durchgezogen) kristalline Phase von PVDF repräsentativ sind. Das obere Spektrum zeigt den gesamten Messbereich, das untere den für die Charakterisierung der α - und β -Phase interessanten Bereich vergrößert.

Um Informationen über die Kristallinität des PVDF-Blocks zu erhalten, werden die vergrößerten Spektren im Wellenzahlbereich von 400 bis 1300 cm^{-1} betrachtet, die im unteren Teil von Abbildung 21 dargestellt sind. Das Spektrum des PVDF-I-Makroinitiators zeigt deutliche Peaks bei 532, 614, 795 und 976 cm^{-1} , was das Vorhandensein der α -Phase anzeigt. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum des Blockcopolymers keinen der oben erwähnten Peaks. Neue Peaks bei 510, 841 und 1276 cm^{-1} treten auf, was auf das Vorhandensein von β kristallinen PVDF-Domänen im Copolymer hinweist ^[13]. Daraus wird gefolgert, dass die Bildung von PVDF-*b*-PS mit einer Änderung der Kristallinität der PVDF-Segmente verbunden ist. Ebenso sind die Peaks, die für die γ -Phase typisch sind ^[13], bei 776, 812, 833 und 1234 cm^{-1} , hier nicht zu erkennen.

Es wurde zunächst der Einfluss des Anteils von Styrol auf die Kristallinität des Blockcopolymers untersucht. Abbildung 22 zeigt einen Vergleich zwischen den IR-Spektren verschiedener Blockcopolymere. Alle diese Blockcopolymere sind mit dem selben Ausgangsmaterial (FBP128, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) und unter gleichen Reaktionsbedingungen synthetisiert. Für einen einfacheren Vergleich wurden jeweils vier Peaks (zwei α Peaks (gestrichelt) und zwei β Peaks (durchgezogen)) als Referenz bei allen Proben mit einander verglichen. Alle Proben zeigen die charakteristischen β -Phase Peaks, jedoch sinkt die Intensität der Peaks mit steigendem Anteil des PS. Die charakteristischen α -Phase Peaks waren in keinem der Spektren zu sehen, gleiches gilt für die Peaks der γ -Phase.

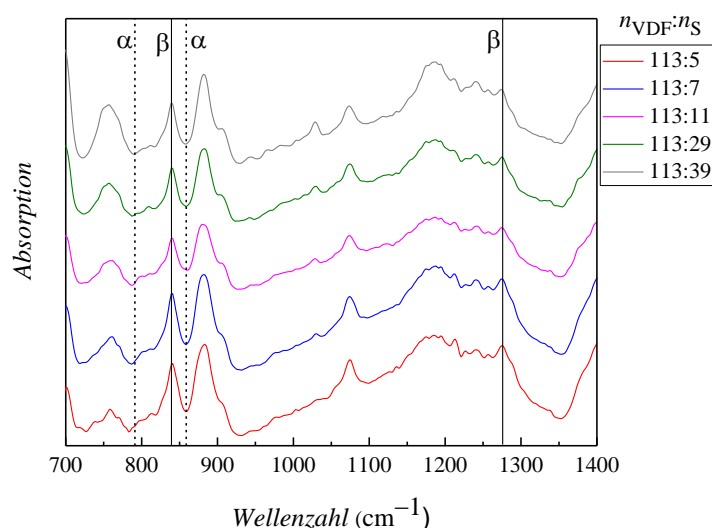


Abbildung 22: FT-IR Spektren der Blockcopolymere (PVDF-*b*-PS) mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen.

Beim Vergleich zwischen allen mit Styrol synthetisierten Blockcopolymeren wurde festgestellt, dass für n_S/n_{VDF} von 0.01 bis 2 die charakteristischen IR-Peaks gefunden wurden, die dem β -Phasenmaterial zugeordnet werden. Bei einem Blocklängenverhältnis für n_S/n_{VDF} von 0.01 bis 0.6 wurden nur die charakteristischen β -Phase Peaks in IR beobachtet. Mit zunehmendem Blocklängenverhältnis wurden auch die charakteristischen Peaks der γ -Phase beobachtet. Die genaue Kristallstruktur kann jedoch nur mittels XRD bestimmt werden. Die mögliche Änderung der Kristallstruktur der Blockcopolymere durch die Bearbeitung des Produkts wurde ebenfalls getestet. Dafür wurden Proben dreimal mittels FT-IR analysiert. Zuerst wurde eine Probe des Blockcopolymers ohne weitere Bearbeitung nach dem Ausfällen, Filtern und Trocknen, mittels IR gemessen (Normalzustand, gekennzeichnet als –n, schwarzes Spektrum). Dann wurde das Blockcopolymer einmal in DMAc gelöst und in angesäuertem Methanol ausgefällt (mit –a gekennzeichnet, blaues Spektrum) und mittels IR gemessen. Schließlich wurde das Blockcopolymer, nachdem es bei 165 °C für 15 min geschmolzen und danach bis zur Raumtemperatur abgekühlt war (mit –s gezeichnet, rotes Spektrum), mittels IR gemessen. Abbildung 23 zeigt die FT-IR Ergebnisse von drei verschiedenen Blockcopolymeren, die mit dem selben Makroinitiator und unter gleichen Reaktionsbedingungen synthetisiert wurden. Dabei wurde die Styrolkonzentration variiert. In Tabelle 9 sind die dazu gehörigen Molmassen und Blocklängen zusammengefasst.

Tabelle 9: Übersicht der Proben 24–26.

| Probe | M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | n_{VDF} | n_S |
|--------------|---|-----------------------------|-------------------------|
| 24 | 28202 | 113 | 11 |
| 25 | 33722 | 113 | 29 |
| 26 | 41498 | 113 | 36 |

Für einen einfachen Vergleich wurden die drei charakteristischen β -Phasen Peaks (gestrichelt) und zwei für die γ -Phasen charakteristische Peaks (durchgezogen) als Referenz bei allen Proben mit einander verglichen. Das schwarze Spektrum (nicht weiter bearbeitete Probe) zeigt bei allen drei Blockcopolymeren die Peaks, die für die β -Phase des PVDF charakteristisch sind.

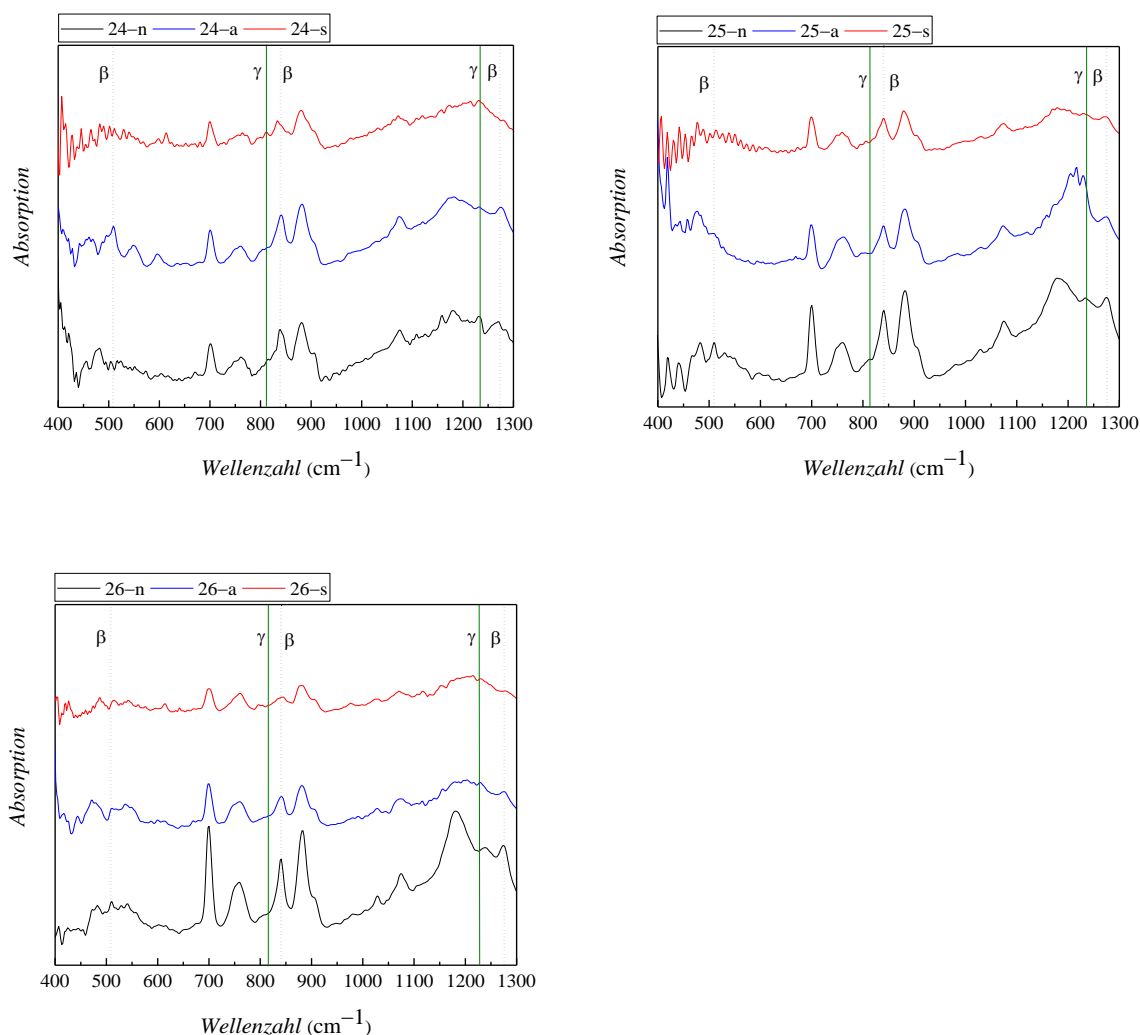


Abbildung 23: FT-IR Ergebnisse der Blockcopolymere (Proben 24–26, siehe Tabelle 9) in normale Zustand (schwarz, –n) und nach der Bearbeitung durch Schmelzen (rot, –s) und ebenfalls durch Lösen und Ausfällen (blau, –a).

In Proben 24 und 25 ist ein charakteristischer γ -Phase Peak bei 1234 cm^{-1} ebenfalls zu sehen. Die IR-Spektren, die nach dem Lösen und nochmaligem Ausfällen aufgenommen wurden (blaue Spektren), zeigen im Vergleich zum unbehandeltem Zustand der Proben keinen Unterschied in der Kristallstruktur und die Intensität der Spektren ist ebenfalls nicht nennenswert. Nur die Intensität des Peaks bei 840 cm^{-1} ist nach der Behandlung etwas niedriger geworden. Im Gegenteil dazu nimmt die Intensität der charakteristischen β -Phasen Peaks nach dem Schmelzen der Proben im Vergleich zum unbehandelten Zustand der Proben stark ab. Das Maximum des Peaks bei 840 cm^{-1} bei der Probe 24 ist zu 833 cm^{-1} verschoben, welcher ein

charakteristischer γ -Phasen Peak ist. Die Peaks, die für die α -Phase des PVDF charakteristisch sind, sind bei keiner der Proben zu erkennen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kristallstruktur der PVDF-PS-Blockcopolymere durch Behandlung mittels Lösen und nochmaligem Ausfällen kaum beeinflusst wurde. Im Gegenteil dazu wurde nach dem Schmelzen ein größerer Teil der Kristallstruktur in γ -Phase umgewandelt, wobei auch gemischte Strukturen aus β - und γ -Phasen festgestellt wurden. Für die Bestimmung der Kristallstruktur der Blockcopolymere sind weitere analytische Methode wie DSC und XRD nötig ^[13].

4.2.4 Untersuchung der Kristallinität des Blockcopolymers und seine Abhängigkeit von φ_{PS} mittels DSC

Mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie konnte der Kristallinitätsgrad der Blockcopolymere und deren Abhängigkeit vom Polystyrol Volumenbruch bestimmt werden. Es konnten auch mittels der Position des Schmelzpeaks Indikationen gesammelt werden, in welcher Struktur das Blockcopolymer vorliegt. Mit Gleichung 8 wurde der Volumenbruch des Polystyrols im Blockcopolymer berechnet.

$$\varphi_{PS} = \frac{n_S \cdot \frac{M_S}{\rho_{PS}}}{\left(n_S \cdot \frac{M_S}{\rho_{PS}} \right) + \left(n_{VDF} \cdot \frac{M_{VDF}}{\rho_{PVDF}} \right)} \quad (8)$$

Mittels DSC wurde eine maximale Kristallinität von 45.9% bei einem Blockcopolymer mit 0.07 Volumenanteil Polystyrol und eine minimale Kristallinität in Höhe von 2.36% bei einem Blockcopolymer mit einen Volumenanteil Polystyrol von 0.84 bestimmt werden. Hier wurde auch eine Abnahme der Kristallinität mit Zunahme des Volumenanteils von Polystyrol im Blockcopolymer beobachtet. Die folgende Abbildung illustriert die Ergebnisse der Proben 19–23 (Tabelle 8, Kapitel 4.2.2).

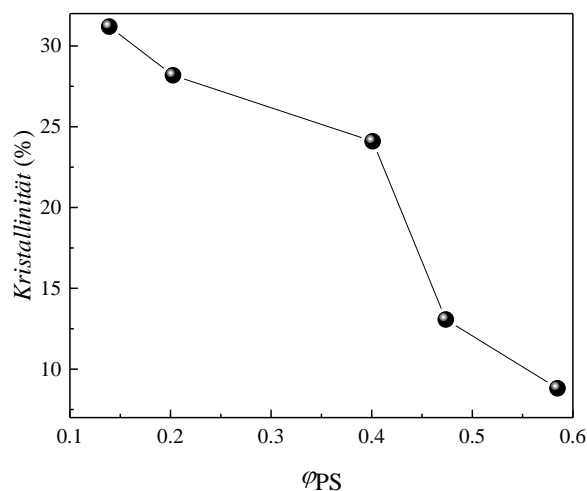


Abbildung 24: Kristallinität in Abhängigkeit vom Volumenanteil des PS.

Die mittels DSC gemessenen Schmelztemperaturen waren alle unterhalb 170 °C, daher wurde vermutet, dass keines der Blockcopolymer die γ -Phase aufweist. Die γ -Struktur zeigt einen Schmelzpeak zwischen 179–180 °C ^[13]. Zwischen α - und β -Phase kann mittels DSC nicht unterschieden werden. Eine Übersicht der DSC Ergebnisse aller Blockcopolymer mit PS steht auf den Seiten 126–127 im Anhang zur Verfügung.

4.2.5 Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD

Für eine fehlerfreie Identifizierung der PVDF Kristallstruktur sollte zusätzlich eine XRD Analyse durchgeführt werden. Die Ergebnisse der XRD Analyse von PVDF-I (NG56, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1) im Vergleich zu daraus synthetisiertem Blockcopolymer (Probe 16, Tabelle 7, Kapitel 4.2.1) ist in Abbildung 25 dargestellt. Die Spektren sind deutlich unterschiedlich. Die PVDF-I-Kurve zeigt Peaks bei 2θ -Werten von 17.66, 18.30, 19.90 und 26.56, die mit der α -Phase in Beziehung stehen ^[13]. Andererseits zeigt das Blockcopolymer nur einen Peak mit einem Maximum bei etwa 20.26 °, was auf die Anwesenheit der β -Struktur hinweist ^[13]. Peaks, die für die γ -Phase bei 2θ -Werten von 18.50, 19.20 oder 20.04 typisch sind ^[13], wurden nicht beobachtet. Somit weisen die Ergebnisse der FT-IR und XRD Untersuchungen auf die Umwandlung von α - zu β -Phasen-PVDF-Domänen im Copolymer hin.

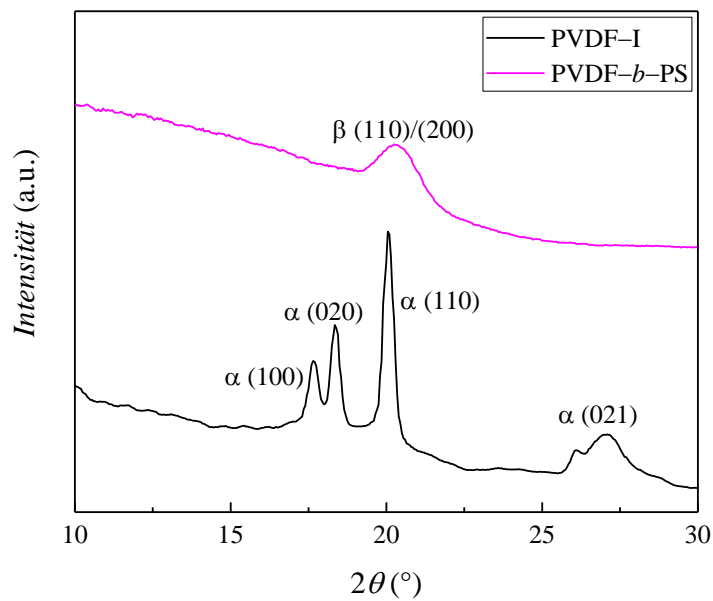


Abbildung 25: XRD–Ergebnisse von PVDF–I (NG56, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 1, schwarz) und Blockcopolymer mit Styrol (pink).

Abbildung 26 vergleicht die XRD–Ergebnisse der Proben mit einem PS–Volumenanteil von 0.10, 0.31 und 0.61 im Blockcopolymer. Während es deutlich ist, dass keine signifikanten Beiträge aus der α –Phase enthalten sind, ist ein quantitativer Vergleich der XRD–Ergebnisse verschiedener Proben nicht möglich. Es ist auch zu sehen, dass mit steigendem Volumenanteil des PS im Blockcopolymer, der Peak breiter wurde und die Intensität des Peaks sank. Die DSC–Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Integration des Schmelzpeaks und des Kristallinitätsgrades proportional zum Blocklängenverhältnis und Volumenanteil von PS im Blockcopolymer ist. In allen Fällen nehmen die Integrale des Schmelzpeaks und somit Kristallinität ab, wenn der Volumenanteil von PS im Blockcopolymer ansteigt.

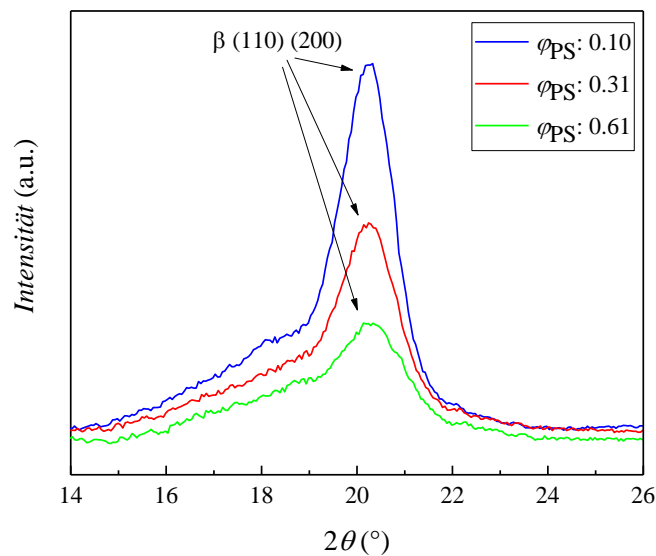


Abbildung 26: XRD–Kurven für Blockcopolymere mit unterschiedlichem Volumenanteil des PS.

Der Grund für die Bildung des β -Phase des PVDF, wenn Polystyrol als zweiter Block im Blockcopolymer ist, ist noch nicht geklärt. Vermutlich lenken die aromatischen Gruppen die Konformation in eine all-trans-Struktur von PVDF. Aufgrund der aromatischen Gruppe können, sterisch gesehen, lineare Strukturen gebildet werden. Da die β -Phase des PVDF die gestreckte Kristallstruktur besitzt, wurde vermutet, dass die aromatische Gruppe des PS die Bildung dieser Struktur vereinfacht.

4.2.6 Untersuchung der Mikrophasenseparation der Blockcopolymere mittels AFM

AFM-Messungen wurden bei identischen Bedingungen wie bei den Blockcopolymeren mit PMMA für Copolymere mit Styrol durchgeführt. Die Untersuchungen wurden für zwei verschiedene Copolymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten vorgenommen (Abbildung 27 und 28). Wie erwartet, ist die Größe der Domänen wieder proportional zum molaren Verhältnis der Blöcke. Es wird wieder beobachtet, dass die kontinuierliche Matrix, die die hellen PVDF-Domänen enthält, einen kleineren Oberflächenanteil in Probe 18 (Kapitel 4.2.1 Tabelle 7) im Vergleich zu Probe 16 (Kapitel 4.2.1 Tabelle 7) abdeckt, und zwar aufgrund

der Zunahme des PS-Volumenanteils in dem Blockcopolymer in Probe 18 ($\phi_{\text{PS}} = 0.58$) verglichen mit Probe 16 ($\phi_{\text{PS}} = 0.50$).

Es ist bemerkenswert, dass die hellen PVDF-Domänen in der kontinuierlichen Matrix der Probe 18 einen ähnlichen Oberflächenanteil wie die schwarzen Punkte abdecken, die auf das Fehlen von PS-Domänen nach dem Plasmaätzen zurückzuführen sind. Diese Beobachtung entspricht dem Molverhältnis von VDF und Styroleinheiten im Copolymer, das nahe bei 1 liegt.

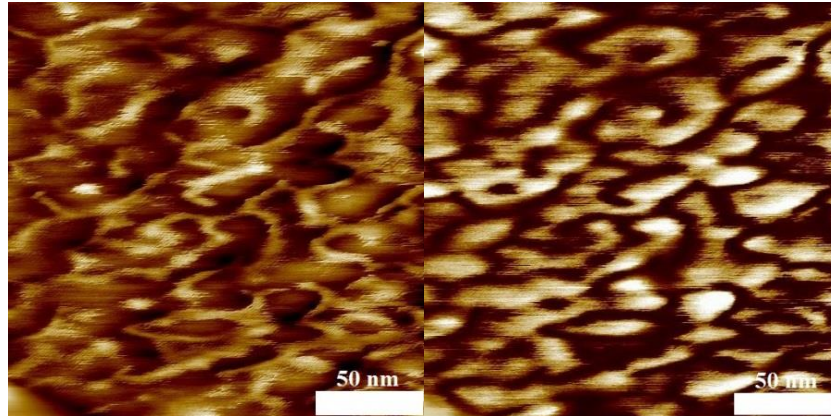


Abbildung 27: AFM-Ergebnisse des Blockcopolymers mit Styrol (Probe 16) ($M_n = 19856 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nach 10 s Luftplasmabehandlung. Topographie (links, Höhenmaßstab: 10 nm) und Phasenbild (rechts, Phasenmaßstab: 30°), mittlere Domänengröße = 80 nm.

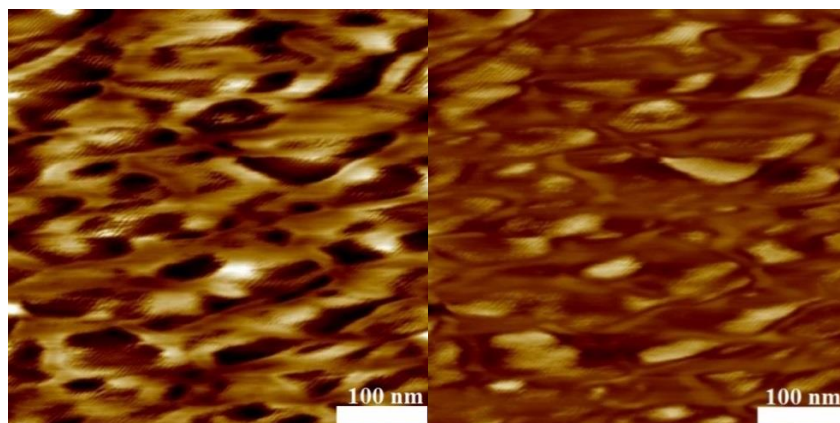


Abbildung 28: AFM-Ergebnisse des Blockcopolymers mit Styrol (Probe 18) ($M_n = 33040 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nach 10 s Luftplasmabehandlung. Topographie (links, Höhenmaßstab: 10 nm) und Phasenbild (rechts, Phasenmaßstab: 90°), mittlere Domänengröße = 120 nm.

4.2.7 Zusammenfassung

Die Blockcopolymere PVDF-*b*-PS wurden erfolgreich mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen unter Verwendung verschiedener Makroinitiatoren synthetisiert. Nach der GPC-Analyse zeigten PVDF-*b*-PS in Vergleich zu anderen Blockcopolymeren eine höhere Dispersität. Es wurden teilweise bimodale Peaks in der Molmassenverteilung gesehen. Diese können durch Transfer zum Monomer und Bildung neuer Radikale, welche zur Bildung von Styrol Oligomeren als Nebenprodukt führen, erklärt werden. Für n_S/n_{VDF} von 0.01 bis 2 wurden die charakteristischen IR-Peaks gefunden, die dem β -Phasenmaterial zugeordnet wurden. Bei einem Blocklängenverhältnis n_S/n_{VDF} von 0.01 bis 0.6 wurden nur die für die β -Phase charakteristischen IR-Peaks beobachtet. Diese wurde mittels DSC und XRD bestätigt. Hier wurde auch eine Abnahme der Kristallinität durch Zunahme des PS Volumenanteils im Blockcopolymer beobachtet. Die AFM-Untersuchungen weisen auf eine Phasentrennung der PS- und PVDF-Segmente hin. Die Daten zeigen, dass das Verhältnis beider Monomereinheiten innerhalb der Blockcopolymere die Strukturbildung beeinflusst. Der Einfluss der Bearbeitung durch Schmelzen oder Lösen und nochmaligem Ausfällen auf die Kristallstruktur der Blockcopolymere wurde ebenfalls mittels FT-IR untersucht. Durch nochmaliges Lösen und Ausfällen wurden lediglich vernachlässigbare Änderung in der Struktur der Polymere erkannt. Nach dem Schmelzen wurden aber in den meisten Fällen, zusätzlich zu den β -Phasen Peaks charakteristische γ -Phasen Peaks erkannt.

4.3 Synthese von Blockcopolymeren mit Butylacrylat als Comonomer

Neben seinem weiten Anwendungsbereich ^[145,146], hat das Homopolymer von Butylacrylat (BA) im Gegensatz zu PS und PMMA eine niedrigere Glassübergangstemperatur T_g , was es zu einem interessanten Monomer macht. Wie Styrol und MMA kann BA radikalisch polymerisiert werden. Zudem weist Butylacrylat wie Methylmetacrylat eine Carbonylgruppe auf, die durch Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen des PVDF seine Kristallstruktur beeinflussen kann. Da die Blockcopolymeren, die MMA als Comonomer haben, sehr gute Ergebnisse hinsichtlich des Transfers der Kristallstruktur von α zu β gezeigt haben, sollte in diesem Teil untersucht werden, ob der Strukturtransfer auch mit Butylacrylat als Comonomer erreicht werden kann.

Für diesen Zweck wurden verschiedene PVDF-I bzw. I-PVDF-I als Makroinitiator verwendet. Die Konzentration des Makroinitiators und des Butylacrylat wurden variiert, um Blockcopolymeren mit möglichst unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen und Volumenanteilen der Monomere zu synthetisieren.

4.3.1 Bestimmung der Molmassen der Blockcopolymeren mittels GPC

Mit Hilfe der GPC-Analyse konnte die relative Molmasse der Blockcopolymeren bestimmt werden. Die Abbildungen 29 und 30 illustrieren die Ergebnisse aus zwei verschiedenen Reaktionsreihen beispielhaft. Für die Synthese der Blockcopolymeren, deren MMV in Abbildung 29 gezeigt ist, wurde FBP128 (siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) und für die Herstellung der Blockcopolymeren, deren MMV in Abbildung 30 gezeigt ist, das FBP9 (siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) als Makroinitiator verwendet. Die Blockcopolymer-MMV ist gegenüber der MMV des PVDF-I-Makroinitiators zur höheren Molmasse hin verschoben, was auf eine erfolgreiche Kettenverlängerung hindeutet.

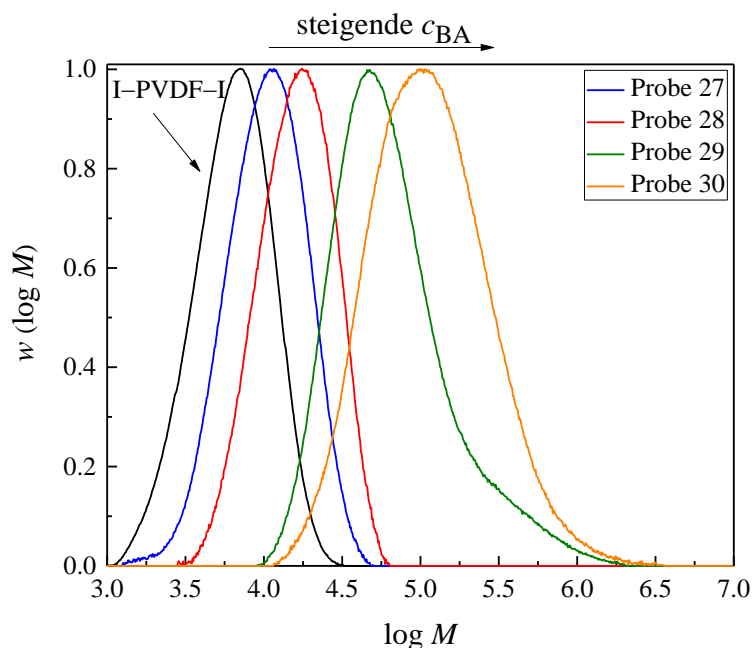


Abbildung 29: MMV der Blockcopolymeren (Proben 27, 28, 29 und 30) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2).

Tabelle 10: Übersicht der Molmassen der Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration des Monomers mit einer Makroinitiatorkonzentration von $c = 3.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2).

| Probe | c_{BA} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | M_p $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------|---|---|---|
| 27 | 0.22 | 8700 | 10775 |
| 28 | 0.43 | 10747 | 20660 |
| 29 | 0.82 | 17268 | 43887 |
| 30 | 1.46 | 36114 | 50050 |

Die Reaktionen für die Synthese der Proben 27–30, wurden mit einer konstante Konzentration des Makroinitiators (FBP128, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) von $c = 3.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ durchgeführt. Die Konzentration des Monomers wird variiert (siehe Tabelle 10). Es ist zu sehen, dass bei steigender Konzentration des Butylacrylat die mittlere Molmasse des hergestellten Blockcopolymers zu höheren Werten verschoben ist und somit längere Ketten gebildet wurden. Die in Tabelle 10 und 11 genannten Blockcopolymeren wurden bei 90 °C für 1 h synthetisiert, wobei DMAc als Lösungsmittel verwendet wurde. Ein Stoffmengenverhältnis zwischen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und PVDF Endgruppe von 4 zu 1 wurde bei alle diese Reaktionen eingesetzt.

Bei der zweiten Reaktionsreihe, Proben 31–33, wurde mit einer konstanten Konzentration von Butylacrylat ($c = 6.31 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gearbeitet und die Konzentration des Makroinitiator (FBP9, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) wurde variiert (siehe Tabelle 11).

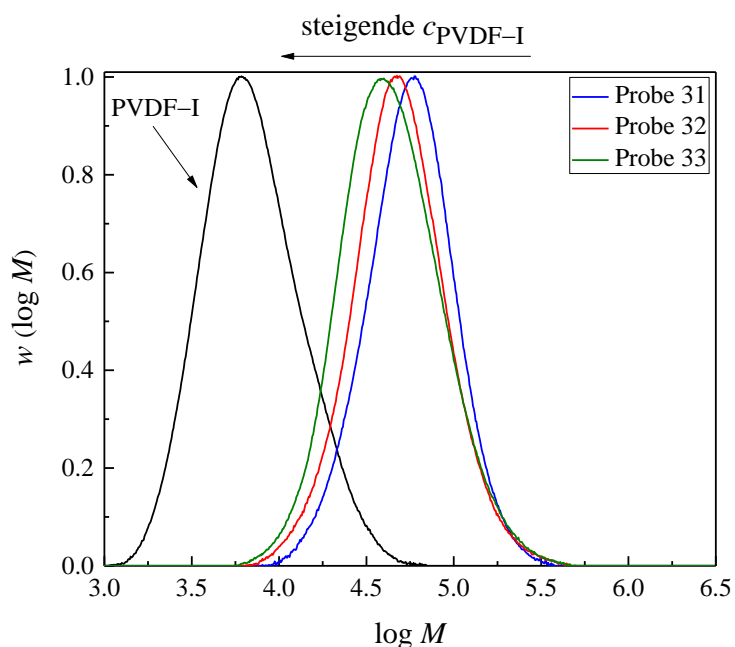


Abbildung 30: MMV der Blockcopolymeren (Proben 31, 32 und 33) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (FBP9, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2).

Tabelle 11: Übersicht der Molmassen der Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration des Makroinitiators (FBP9, Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) und Monomers ($c = 6.31 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

| Probe | $c_{\text{PVDF-I}}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | M_p $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------|---|---|---|
| 31 | $4.58 \cdot 10^{-3}$ | 56976 | 64062 |
| 32 | $8.48 \cdot 10^{-3}$ | 52977 | 58690 |
| 33 | $1.67 \cdot 10^{-2}$ | 47991 | 56631 |

Aufgrund der steigenden Konzentration des Makroinitiators und der konstante Konzentration des Monomers, wurden Blockcopolymeren mit kürzeren Ketten gebildet. Dies wird aus Abbildung 30 und Tabelle 11 auch ersichtlich.

4.3.2 Bestimmung der Kettenlängenverhältnisse mittels NMR Analyse

Um die Blocklängenverhältnisse zwischen PVDF und PBA im Blockcopolymer zu bestimmen, wurden ^1H -NMR Untersuchungen durchgeführt. Dafür mussten die charakteristischen Peaks jedes Monomers integriert und mit Hilfe von Gleichung 9 die Blocklängenverhältnisse berechnet werden. Ein ^1H -NMR Spektrum eines PVDF-*b*-PBA ist in Abbildung 31 gezeigt.

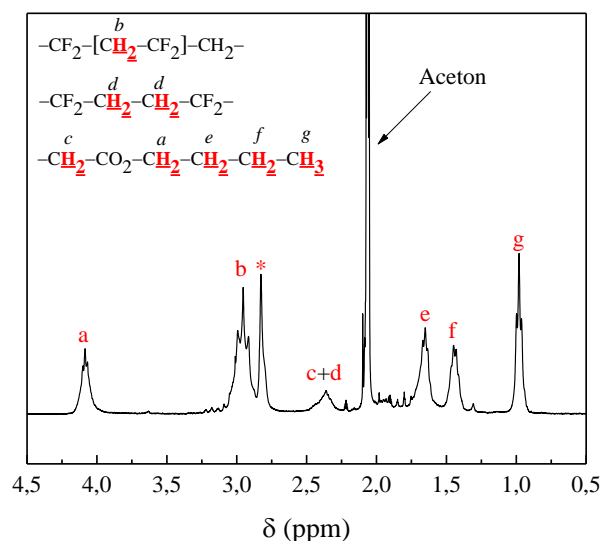


Abbildung 31: ^1H -NMR Spektrum eines PVDF-*b*-PBA Blockcopolymer (Probe 29, Tabelle 10) mit einem Blocklängenverhältnis $n_{\text{BA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.66.

Der Peak bei etwa 4.1 ppm ist der $-\text{OCH}_2-$ Gruppe des PBA, die zwei Peaks zwischen 1.3 und 1.6 ppm der $-\text{CH}_2-$ Gruppe an der Hauptkette von PBA und der starke Peak bei 0.9 ppm der $-\text{CH}_3$ -Gruppe der PBA Kette zu zuordnen. Zusätzlich ist die Methylengruppe von PVDF den Peaks bei 2.4 und 3.0 ppm zugeordnet. Die Integration des Peaks bei 4.1 ppm für PBA und bei 2.4 und 3.0 ppm für PVDF ermöglicht die Berechnung des Verhältnisses der Blocklängen gemäß Gleichung 9.

Hier muss beachtet werden, dass der charakteristische Peak für die Kopf-Kopf-Addition des PVDF bei 2.4 ppm mit dem charakteristischen Peak für die $-\text{CH}_2-$ Gruppe (gezeichnet mit **c** in Abbildung 31) des Butylacrylat überlappt. Da der Anteil der Kopf-Kopf-Addition (der Defektstruktur) im PVDF Homopolymer bekannt ist, konnten damit die Integrale dieses Peak im Blockcopolymer berechnet werden. Der Peak, der mit Sternchen markiert wurde, ist aufgrund von H_2O und/oder HOD in Aceton-*d*6 zu sehen. Zur Kontrolle wurde die selbe Probe

in DMF-*d*7 gemessen (nicht gezeigt). Der Peak mit Sternchen war im NMR Spektrum mit DMF-*d*7 nicht sichtbar.

$$\frac{n_{\text{BA}}}{n_{\text{VDF}}} = \frac{\frac{1}{2} \int \text{CH}_2(4.1\text{ppm})}{\frac{1}{2} \int \text{CH}_2(3.0\text{ppm}) + \frac{1}{2} \int \text{CH}_2(2.4\text{ppm})} \quad (9)$$

Durch Variation verschiedener Parameter wurden Blockcopymere mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen hergestellt. Die Kettenlängenverhältnisse $n_{\text{BA}}/n_{\text{VDF}}$ konnten von 0.2 bis zu 4 variiert werden. Die Tabelle 12 listet die Blockcopymere mit verschiedenen Blocklängen. Eine Übersicht aller hergestellten Blockcopolymere mit Butylacrylat ist im Anhang auf den Seiten 127–129 zu sehen.

Tabelle 12: Übersicht der Blockcopolymere mit verschiedenen Kettenlängen von PBA.

| Probe | c_{BA} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | n_{VDF} | n_{BA} |
|-----------|---|---|------------------|-----------------|
| 34 | 0.23 | 11424 | 113 | 39 |
| 35 | 1.00 | 44070 | 113 | 101 |
| 36 | 1.76 | 47400 | 113 | 218 |
| 37 | 2.34 | 53240 | 113 | 388 |

Für die Synthese der in Tabelle 12 gelisteten Blockcopolymere wurde der Makroinitiator (FBP128, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) mit einer Konzentration von $c = 6.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eingesetzt.

4.3.3 Untersuchung der Kristallstruktur mittels FT-IR

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurde, können mittels FT-IR Spektroskopie die Basisinformationen über die Kristallstruktur der Blockcopolymere erhalten werden. Diese Informationen können nachher zusammen mit den Ergebnissen anderer Analysen die Kristallstrukturen sicher bestätigen. Die FT-IR-Spektren des PVDF-Homopolymers und des Blockcopolymers sind in Abbildung 32 gezeigt. Hier ist ebenfalls, wie beim Blockcopolymer mit PMMA, einer der deutlichsten Unterschiede die starke Bande bei 1730 cm^{-1} die der

Carbonylgruppe in PBA (blaues Spektrum) zu zuordnen ist, die im PVDF-Spektrum nicht vorhanden ist. Außerdem zeigt das IR-Spektrum des PBA-Blockcopolymers einen breiten Peak bei 2951 cm^{-1} , der der $-\text{OCH}_2$ von PBA zugeordnet ist. Die Peaks bei 1151 sowie bei 1193 cm^{-1} repräsentieren die C-F-Schwingungen des PVDF-Blocks. Die Spektren zeigen deutlich das Vorhandensein beider Monomereinheiten in den Produkten an.

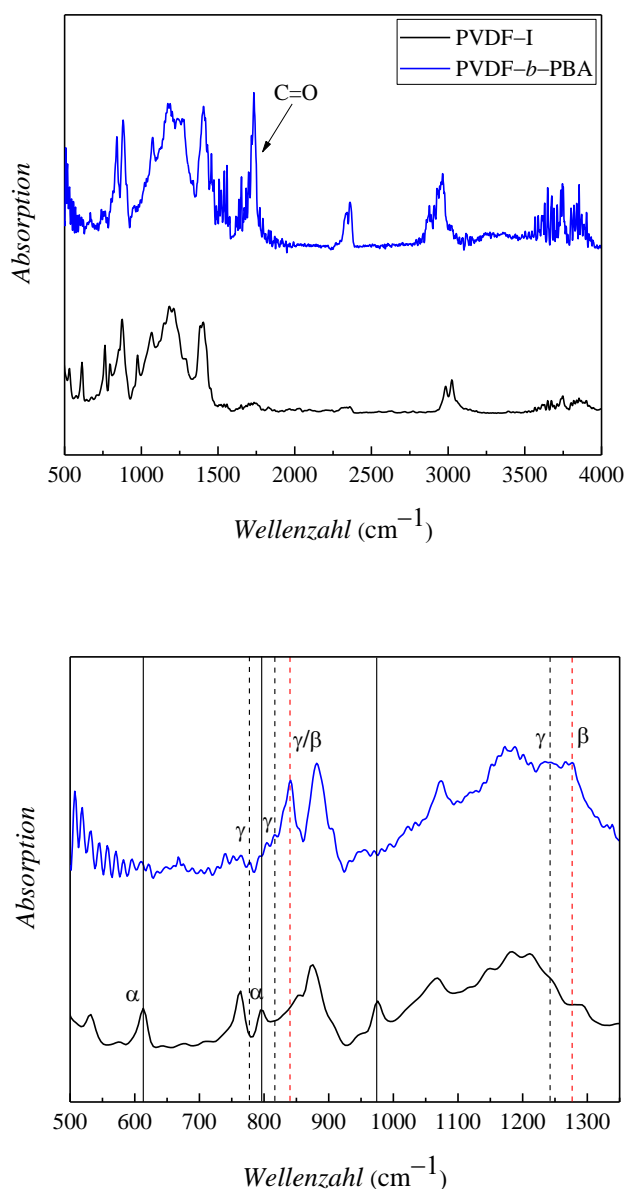


Abbildung 32: FT-IR-Ergebnisse von PVDF-I (FBP9, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2, schwarz) und PVDF-*b*-PBA (blau). Die vertikalen Linien zeigen Peaks, die für die α (durchgezogen) oder β (gestrichelt rot) und γ (gestrichelt schwarz) kristallinen Phasen von PVDF repräsentativ sind. Das obere Spektrum zeigt den gesamten Messbereich, das untere den für die Charakterisierung der kristallinen Phasen interessanten Bereich.

Da die charakteristischen Peaks der verschiedenen Kristallstrukturen des PVDF im Bereich von 400 bis 1300 cm^{-1} vorhanden sind, werden die vergrößerten Spektren in diesem Wellenzahlenbereich betrachtet, der im unteren Teil von Abbildung 32 dargestellt ist. Das Spektrum des PVDF-I-Makroinitiators zeigt deutliche Peaks bei 614, 795 und 976 cm^{-1} , was das Vorhandensein von der α -Phase anzeigt. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum des Blockcopolymers keinen der oben erwähnten Peaks. Jedoch zeigt es bei 776, 812, 840 und 1276 cm^{-1} Peaks, die auf das Vorhandensein von β und γ kristallinen PVDF-Domänen im Copolymer hinweisen. Daher wird angenommen, dass die Bildung von PVDF-*b*-PBA mit einer Änderung der Kristallinität der PVDF-Segmente verbunden ist. Der Peak bei 841 cm^{-1} im IR-Spektrum kann sowohl β - als auch γ -Phasenmaterial anzeigen. Es sind weitere Peaks bei 776 und 812 cm^{-1} die ebenfalls für die γ -Phase typisch sind, als kleine Schultern zu sehen. Jedoch ist der Peak bei 1276 cm^{-1} , der für die β -Phase des PVDF typisch ist, auch zu sehen. Deshalb kann angenommen werden, dass das Blockcopolymer eine gemischte Struktur von β - und γ -Phasenmaterial besitzt.

Es wurde zunächst der Einfluss des Anteils von BA auf die Kristallinität des Blockcopolymers untersucht. Abbildung 33 zeigt einen Vergleich zwischen den IR-Spektren fünf verschiedener Blockcopolymere. Alle diese Blockcopolymere sind mit demselben Ausgangsmaterial (FBP128, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2) und identischen Reaktionsbedingungen synthetisiert. Für einen einfacheren Vergleich wurden jeweils sechs Peaks (zwei α Peaks (gestrichelt, schwarz), zwei β Peaks (durchgezogen) und zwei γ -Peaks (gestrichelt, rot)) als Referenz bei allen Proben mit einander verglichen. Alle Proben zeigen den charakteristischen β -Phasen Peak bei 840 cm^{-1} , jedoch sinkt die Intensität des Peaks mit steigendem Anteil des PBA. Der weitere charakteristische β -Phasen Peak bei 1276 cm^{-1} , ist nur bei den ersten zwei Proben (schwarzes und grünes Spektrum in Abbildung 33) zu sehen. Im Gegenteil dazu sind die charakteristischen γ -Phasen Peaks mit steigenden Anteil des PBA im Blockcopolymer als kleine Schultern zu sehen. Die charakteristischen α -Phasen Peaks waren in keinem der Spektren zu sehen.

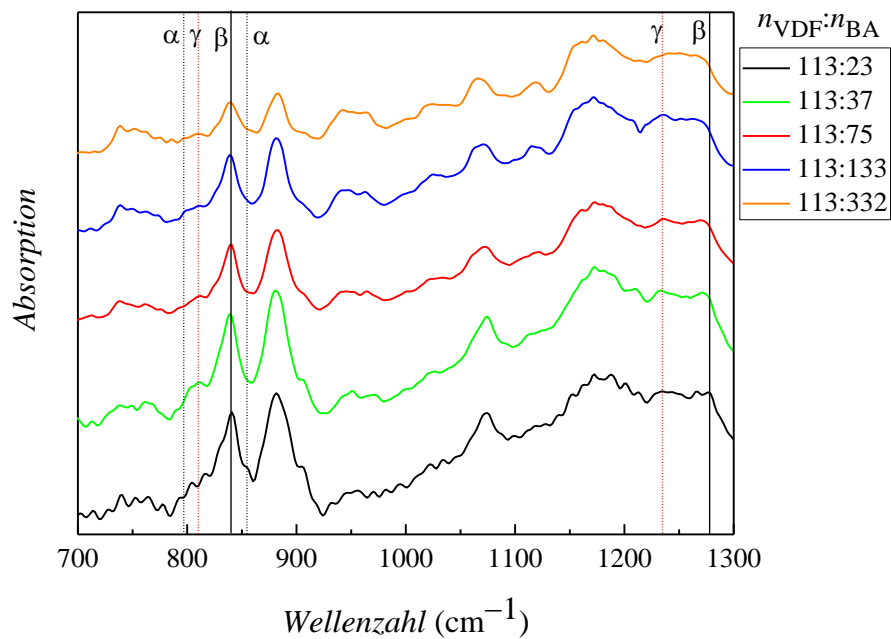


Abbildung 33: FT-IR Spektren der Blockcopolymere (PVDF-*b*-PBA) mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen.

Es wurde ebenfalls untersucht welchen Einfluss das Schmelzen (bezeichnet mit –s, rotes Spektrum) und Abkühlen dieser Blockcopolymere oder ein erneutes Lösen in DMAc und Ausfällen des Blockcopolymers in angesäuertem Methanol (bezeichnet mit –a, blaues Spektrum) auf das Vorhandensein der β -Phase hat.

Die folgende Abbildung vergleicht die FT-IR Ergebnisse von drei Blockcopolymeren ohne weitere Bearbeitungen (bezeichnet mit –n, schwarzes Spektrum) mit den Ergebnisse nach der Bearbeitung. Für die Bearbeitung durch Schmelzen wurde jede Probe bei 175 °C für 15 Minuten im Ofen aufgeheizt. Danach wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und analysiert.

Für einen einfachen Vergleich wurden die drei charakteristischen β -Phasen Peaks (Striche) und zwei für die γ -Phase charakteristischen Peaks (Kompakt) als Referenz bei allen Proben mit einander verglichen.

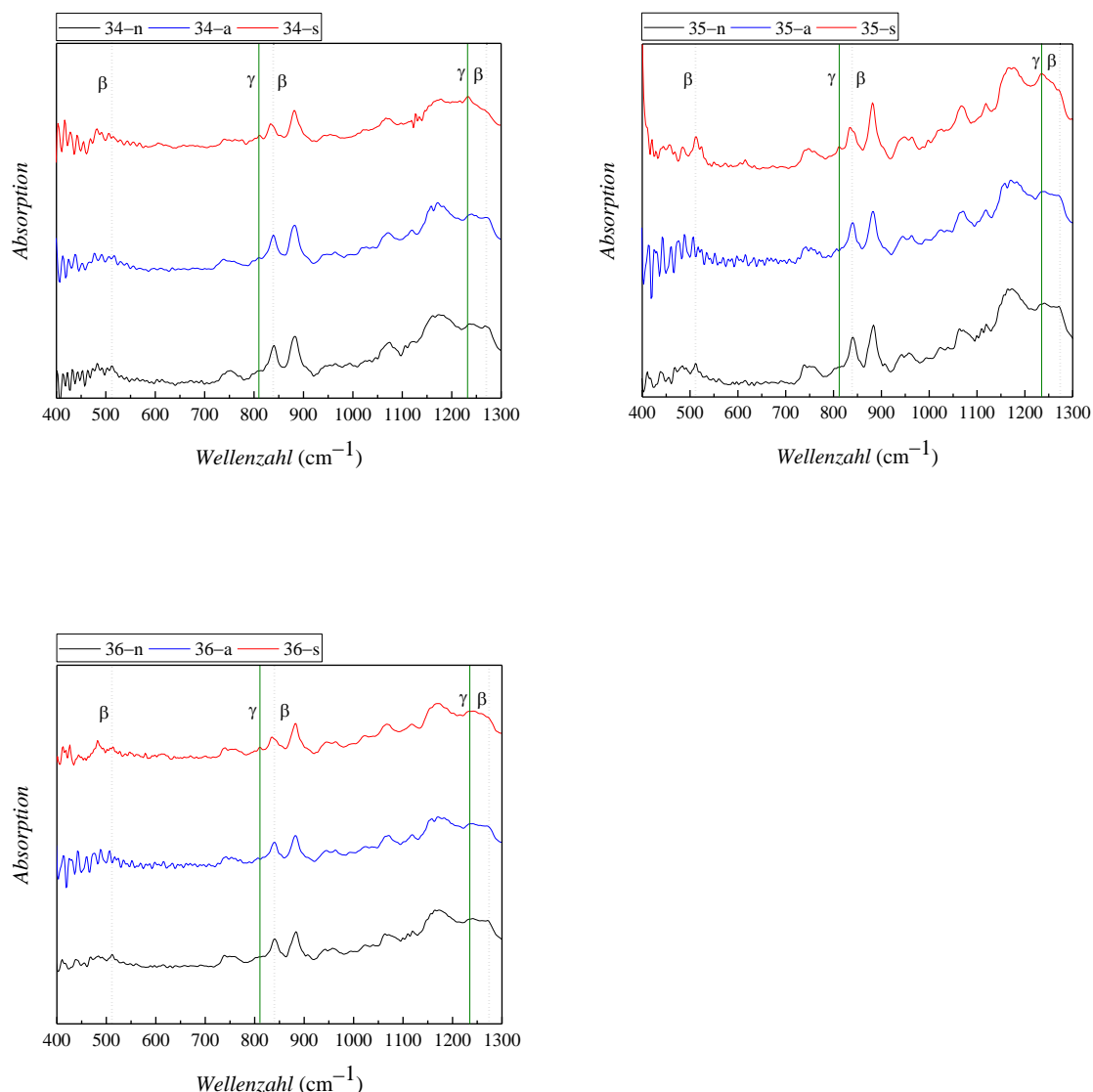


Abbildung 34: FT-IR Ergebnisse der Blockcopolymere (Proben 34–36, siehe Tabelle 12) im Normalzustand (schwarz, –n) und nach der Bearbeitung durch Schmelzen (rot, –s) und ebenfalls nach Lösen und Ausfällen (blau, –a).

Die nicht bearbeiteten Proben (schwarze Spektren) zeigen alle die charakteristischen β - und γ -Phase Peaks. Die IR-Spektren, die nach dem Lösen und nochmaligem Ausfällen aufgenommen wurden (blaue Spektren) zeigen im Vergleich zum unbehandeltem Zustand der Proben keinen Unterschied in der Kristallstruktur und die Intensität der Spektren ist ebenfalls sehr ähnlich. Im Gegenteil dazu nimmt die Intensität der charakteristischen β -Phasen Peaks nach dem Schmelzen der Proben im Vergleich zum unbehandeltem Zustand der Proben stark ab und der Peak bei 1276 cm^{-1} ist nicht mehr zu erkennen. Bei allen Proben ist der Peak von 840 cm^{-1} zu 833 cm^{-1} verschoben, welcher ein charakteristischer γ -Phase Peak ist ^[13].

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kristallstruktur der PVDF–PBA–Blockcopolymere durch Behandlung mittels Lösens und nochmaligem Ausfällen nicht stark beeinflusst wurde. Im Gegenteil dazu wurde die Kristallstruktur nach dem Schmelzen zum Teil in γ -Phase umgewandelt, wodurch auch gemischte Struktur von β - und γ -Phase entstanden sind. Für die sichere Bestimmung der Kristallstruktur der Blockcopolymere sind weitere analytische Methode wie DSC und XRD nötig ^[13].

4.3.4 Untersuchung der Kristallinität des Blockcopolymers und seiner Abhängigkeit von φ_{PBA} mittels DSC

Mittels DSC konnte der Kristallinitätsgrad der Blockcopolymere und deren Abhängigkeit vom Volumenbruch des Polybutylacrylat bestimmt werden. Mittels des Schmelzpeaks konnten auch weitere Informationen gesammelt werden, in welcher Kristallstruktur das Blockcopolymer vorhanden ist. Mit Gleichung 10 wurde der Volumenbruch des Polybutylacrylat im Blockcopolymer berechnet.

$$\varphi_{\text{PBA}} = \frac{n_{\text{BA}} \cdot \frac{M_{\text{BA}}}{\rho_{\text{PBA}}}}{\left(n_{\text{BA}} \cdot \frac{M_{\text{BA}}}{\rho_{\text{PBA}}} \right) + \left(n_{\text{VDF}} \cdot \frac{M_{\text{VDF}}}{\rho_{\text{PVDF}}} \right)} \quad (10)$$

Laut der DSC Messungen wurde eine maximale Kristallinität von 36.4% bei einem Blockcopolymer mit 0.4 Volumenanteil des Polybutylacrylat und eine minimale Kristallinität in Höhe von 2.4% bei einem Blockcopolymer mit einen Volumenanteil von Polybutylacrylat von 0.93 erreicht. Hier wurde ebenfalls die erwartete Abnahme der Kristallinität mit Zunahme des Volumenanteils von Polybutylacrylat im Blockcopolymer gesehen. Abbildung 35 illustriert die Ergebnisse von vier Proben mit unterschiedlichem Volumenanteil PBA, die ausgehend von gleichem Makroinitiator (FBP128) hergestellt wurden (siehe Tabelle 2, Kapitel 3.4.1).

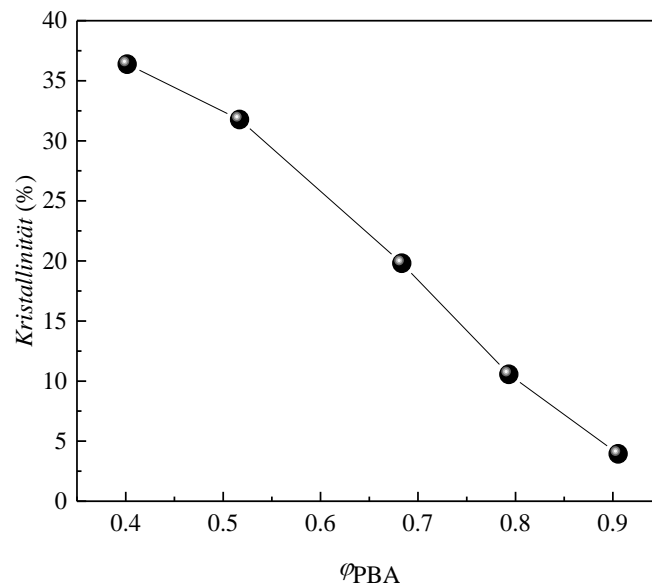


Abbildung 35: Kristallinität in Abhängigkeit vom Volumenanteil des PBA.

Da manche der mittels DSC gemessenen Schmelztemperaturen oberhalb von 170 °C lagen, wird vermutet, dass ein Teil der Blockcopolymere die γ -Phase aufweist, da diese einen Schmelzpeak zwischen 179–180 °C zeigt. Es wurde ebenfalls bei der FT-IR Analyse festgestellt, dass manche der Proben die charakteristische γ -Phasen Peaks als kleine Schulter zeigen. Zusammen mit den Ergebnissen aus der DSC wurde vermutet, dass die Blockcopolymere mit PBA eine gemischten Kristallstruktur von β und γ zeigen. Jedoch ist der Anteil der γ -Phase, geringer als der der β -Phase. Zwischen α - und β -Phase kann mittels DSC nicht unterschieden werden. Eine Übersicht der DSC Ergebnisse aller Blockcopolymere mit PBA steht auf den Seiten 128–129 im Anhang zu Verfügung.

4.3.4 Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD

Wie in den letzten Kapiteln beschrieben, erfordert die fehlerfreie Identifizierung von β -Phasen-PVDF zusätzliche Analysen, wie XRD ^[13]. Als Beispiel sind die Ergebnisse der XRD Messung von PVDF-I (NG56, siehe Tabelle 1, Kapitel 3.4.1) im Vergleich zu daraus synthetisiertem Blockcopolymer in Abbildung 36 dargestellt. Wie dort ersichtlich, unterscheiden sich die Spektren deutlich. Die PVDF-I-Kurve zeigt Signale bei 2θ -Werten von 17.66, 18.30, 19.90 und 26.56 °, die mit der α -Phase in Beziehung stehen ^[13]. Andererseits wird für das Blockcopolymer nur ein Signal mit einem Maximum bei etwa 20.26 ° beobachtet,

welcher auf das Vorliegen von β -Phasenmaterial hinweist. Peaks, die für die γ -Phase bei 2θ -Werten von 18.50, 19.20 oder 20.04 ° typisch sind, sind nicht erkennbar^[13]. Somit weisen die Ergebnisse der FT-IR und XRD Untersuchungen auf die Umwandlung von α - zu β -Phasen-PVDF-Domänen im Blockcopolymer hin.

Dies bestätigt die Annahme, dass bei Vorhandensein der γ -Phase, der Anteil dieser Phase im Vergleich zum Anteil der β -Phase sehr gering ist und deshalb vernachlässigt werden kann.

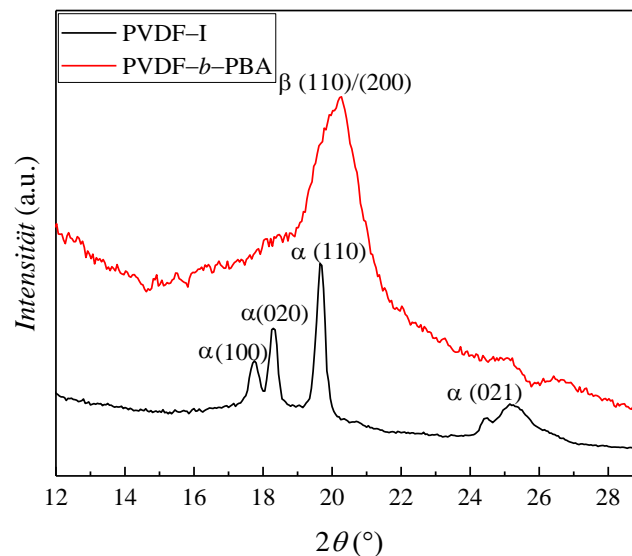


Abbildung 36: XRD-Ergebnisse von PVDF-I (NG56, siehe Tabelle 1, Kapitel 3.4.1, schwarz) und Blockcopolymer mit Butylacrylat (rot).

Abbildung 37 vergleicht die XRD-Ergebnisse der Proben mit einem PBA-Volumenanteil von 0.40, 0.52 und 0.68 und 0.79 im Blockcopolymer. Während deutlich wird, dass keine signifikanten Beiträge aus der α Phase enthalten ist, ist ein quantitativer Vergleich der XRD-Ergebnisse verschiedener Proben nicht möglich. Alle Proben zeigen einen Peak bei 20.26 °, welcher charakteristisch für die β -Phase des PVDF ist. Jedoch ist ebenfalls bei allen eine kleine Schulter bei 18.5 ° zu sehen, was auf einen kleinen γ -Phasenanteil hindeutet. Die DSC-Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Integration des Schmelzpeaks und des Kristallinitätsgrades proportional zum Blocklängenverhältnis und Volumenanteil von PBA im Blockcopolymer ist. In allen Fällen nehmen die Integrale des Schmelzpeaks und des Kristallinitätsgrades ab, wenn der Volumenanteil von PBA im Blockcopolymer ansteigt. Außerdem verbreitert sich der Peak mit dem steigenden Anteil des PBA im Blockcopolymer.

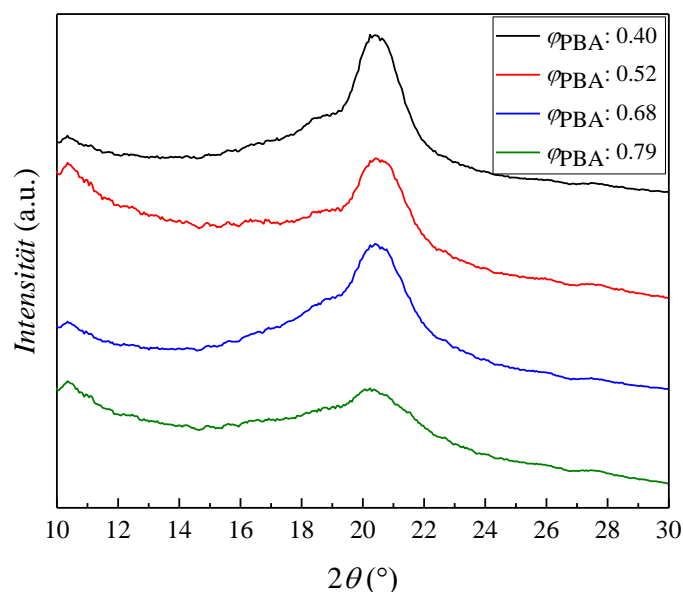


Abbildung 37: XRD-Kurven für Blockcopolymere mit unterschiedlichem Volumenanteil des PBA.

Da die meisten Blockcopolymere, die nach FT-IR und XRD Analyse definitiv eine β -Kristallstruktur gezeigt haben, einen Volumenanteil von PBA zwischen 0.4–0.7 haben, wurde vermutet, dass die Ausbildung einer laminaren Struktur die β -Phase als gestreckte Struktur des PVDF begünstigen kann. Dies erklärt sich daraus, dass, wie bei den Blockcopolymeren mit PMMA, wenn die Polymere linear und gestreckt über einander liegen, die Wasserstoffatome von PVDF sich in Richtung der Sauerstoffatome der Carbonylgruppe des PBA drehen und Wasserstoffbrücken bilden. Dies kann so zur Bildung eines all-trans β -Struktur von PVDF führen.

Es wird daher angenommen, dass bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen, die Blockcopolymere mit einem Volumenanteil von PBA zwischen 0.4–0.7, eben solche laminare Strukturen ausgebildet haben wurden ^[139,140].

4.3.5 Zusammenfassung

Unter Verwendung unterschiedlicher PVDF-I bzw. I-PVDF-I als Makroinitiatoren und Butylacrylat als Monomer, wurden Blockcopolymere synthetisiert. Mittels GPC Analyse und dem Vergleich mit dem Ausgangsmaterial, wurde eine erfolgreiche Kettenverlängerung

festgestellt. Um Blockcopolymere mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen zu synthetisieren, wurden Versuche mit verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dabei wurden die Konzentrationsverhältnisse zwischen dem Makroinitiator und dem Monomer variiert und/oder die Reaktionen mit verschiedenen Makroinitiatoren mit unterschiedlicher Kettenlänge durchgeführt. Mittels ^1H -NMR wurde festgestellt, dass Blockcopolymere mit einem Blocklängenverhältnis von mindestens $n_{\text{BA}}/n_{\text{VDF}} = 0.2$ bis maximal 4 synthetisiert wurden. Mit Hilfe der gerechneten Blocklängeverhältnisse wurden die Volumenanteile des PBA in den Blockcopolymeren berechnet. Laut FT-IR Analyse zeigten alle Blockcopolymere die charakteristischen β -Phasen Peaks, wobei manche charakteristische γ -Phasen Peaks zusätzlich als Schulter aufweisen. Die für die α -Phase des PVDF charakteristischen Peaks wurden nicht erkannt. Aus den Ergebnisse der FT-IR Analyse konnte zusammen mit den Ergebnissen der DSC Analyse gezeigt werden, dass die Blockcopolymere meistens im Temperaturbereich unterhalb von $170\text{ }^\circ\text{C}$ einen Schmelzpeak zeigen, welcher ein Zeichen für die Anwesenheit von β - und/oder α -Phase des PVDF sein kann ^[13]. Da mittels der Ergebnisse aus den XRD Messungen jedoch das Vorliegen der α -Phase des PVDF ausgeschlossen werden konnte, muss definitiv die β -Phase vorliegen. Jedoch haben die Blockcopolymere mit PBA im Gegenteil zu den Blockcopolymeren mit PMMA, teilweise ein Gemisch aus β - und γ -Phase gezeigt. Die Blockcopolymere mit einem Volumenanteil des PBA zwischen 0.4–0.7 haben somit definitiv eine β -Phase gezeigt, welche vermutlich wie bei den PVDF-PMMA-Blockcopolymeren, aufgrund der Bildung einer laminaren Struktur begünstigt wurde ^[139,140].

4.4 Synthese von Blockcopolymeren mit weiteren Monomeren (EEMA, NVF und GMA)

Neben der Synthese der Blockcopolymeren von PMMA, PS und PBA ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I, wurde die Synthese von Blockcopolymeren weiterer Monomere betrachtet. Als Monomere wurden Ethoxyethylmethacrylat, *N*-Vinylformamid und Glycidylmethacrylat verwendet. Diese Monomere können ebenfalls radikalisch polymerisiert werden und ihre Polymere werden in verschiedenen industriellen Bereichen verwendet ^[147–150]. In diesem Kapitel soll eine kurze Übersicht über die Ergebnisse dieser Experimente gezeigt werden.

4.4.1 Synthese von Blockcopolymeren mit Ethoxyethylmethacrylat (EEMA) als Comonomer

Es wurden insgesamt acht Versuche mit EEMA durchgeführt. Dafür wurden drei unterschiedliche Makroinitiatoren verwendet. Alle Experimente wurden bei 60 °C für 1 h in DMAc als Lösungsmittel durchgeführt. Bei allen Experimenten wurde ein Stoffmengenverhältnis von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur PVDF-Endgruppe von 4 zu 1 benutzt. Durch diese Experimente wurden mittels Variation verschiedener Parameter, wie zum Beispiel der Konzentration des Monomers, Blockcopolymeren mit verschiedenen Blocklängenverhältnissen synthetisiert. Dadurch wurden erfolgreich die Kettenlängenverhältnisse der Blockcopolymeren von $n_{\text{EEMA}}/n_{\text{VDF}} = 0.2$ bis 1.1 variiert.

Alle Proben wurden mittels GPC, ^1H -NMR, FT-IR und DSC analysiert. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in Tabellen 27 und 28 im Anhang zusammengefasst. Mittels DSC Analyse wurde eine maximale Kristallinität in Höhe von 40% für eine Probe mit $n_{\text{EEMA}}/n_{\text{VDF}} = 0.2$ und eine minimale Kristallinität in Höhe von 14% für eine Probe mit $n_{\text{EEMA}}/n_{\text{VDF}} = 1.1$ errechnet. Die FT-IR Ergebnisse zeigten jedoch keine Kristallstrukturänderungen und die synthetisierten Blockcopolymeren zeigten alle charakteristischen α -Peaks. Als Beispiel zeigt Abbildung 38 das FT-IR Spektrum der Probe mit $n_{\text{EEMA}}/n_{\text{VDF}} = 0.2$.

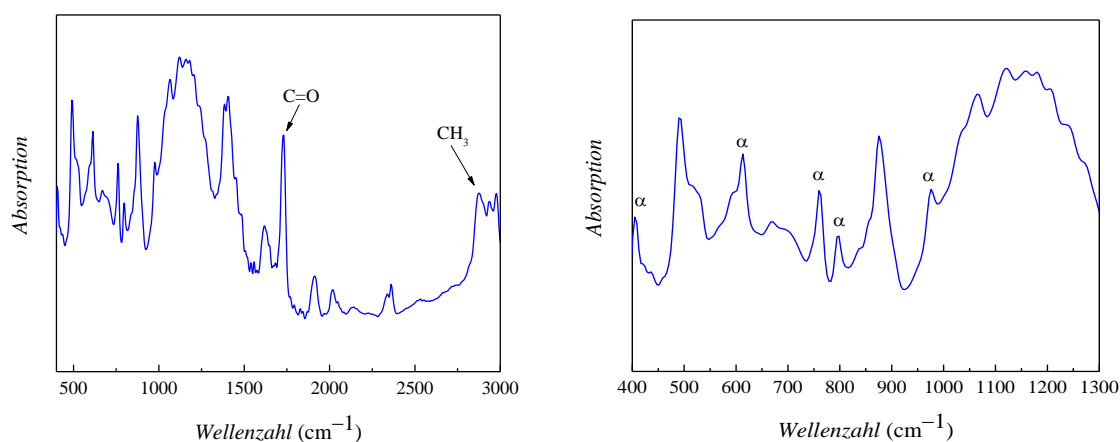


Abbildung 38: FT-IR Spektrum des PVDF-*b*-PEEMA mit $n_{\text{PEEMA}}/n_{\text{PVDF}} = 0.2$.

Im linken Bild der Abbildung 38 ist die starke Bande bei 1730 cm^{-1} , die zur Carbonylgruppe in PEEMA gehört, und auch ein breiter Peak bei 2951 cm^{-1} zu erkennen, der zur $-\text{CH}_3$ Gruppe von PEEMA gehört ^[151]. Die Peaks bei 1151 sowie bei 1193 cm^{-1} repräsentieren die C-F-Schwingungen des PVDF-Blocks. Die Spektren zeigen deutlich das Vorhandensein beider Monomereinheiten im Produkt an. Um die Kristallstruktur des synthetisierten Blockcopolymers zu analysieren, sollen die IR-Peaks im Wellenzahlenbereich von $400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ betrachtet werden (siehe rechtes Bild der Abbildung 38). Wie es in Abbildung 38 zu sehen ist, sind die charakteristischen α -Peaks bei 407 , 614 , 766 , 795 und 976 cm^{-1} erkennbar. Gleichzeitig kann keiner der β - und/oder γ -Peaks beobachtet werden. Diese Ergebnisse zeigten sich bei PVDF Blockcopolymeren mit PEEMA.

Aufgrund der nicht erfolgreichen Kristallstrukturänderung bei der Synthese der Blockcopolymere von PEEMA und PVDF, wurden keinen weiteren Experimenten mit diesem Monomer durchgeführt.

4.4.2 Synthese von Blockcopolymeren mit *N*-Vinylformamid (NVF) als Comonomer

Mit Vinylformamid als Comonomer wurden insgesamt 12 Experimente durchgeführt. Für diese Experimente wurden drei verschiedene PVDF-Makroinitiatoren eingesetzt. Durch die Variation der eingesetzten Konzentrationen des Monomers und Makroinitiators wurde versucht Blockcopolymere mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen herzustellen. Für diese

Experimente wurde eine Reaktionstemperatur von 90 °C und eine Reaktionszeit von 1 h ausgewählt. Das Lösungsmittel war DMAc.

Da das Produkt dieser Experimente, welches in der Farbe von dunkel gelb bis hell braun variierte, in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich war, konnte keine GPC und ^1H -NMR Analyse durchgeführt werden. Mittels FT-IR und DSC Analyse konnten allerdings Informationen über der Struktur des Produkts gesammelt werden.

Mittels DSC Analyse zeigten alle Proben einen Schmelzpeak zwischen 152 und 165 °C und eine Kristallinität zwischen 8 bis 42%. Die Kristallinität sank mit steigender Konzentration des *N*-Vinylformamid.

Mittels FT-IR Analyse konnte die Existenz beider Monomere bestätigt werden. Die Bande beim 3260 cm^{-1} gehört zur NH-Gruppe und die Bande bei 1670 cm^{-1} gehört zur Carbonylgruppe des NVF. Die Peaks bei 1151 sowie bei 1193 cm^{-1} repräsentieren die C-F-Schwingungen des PVDF-Blocks. Ebenfalls konnten die charakteristischen β -Peaks erkannt werden. Die Intensität dieser Peaks nahm jedoch mit steigender Konzentration des *N*-Vinylformamid ab. Abbildung 39 illustriert das FT-IR Spektrum einer Probe, die mit einer Konzentration von $c_{\text{PVDF-I}} = 2.5 \cdot 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{NVF}} = 1.5 \cdot 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ synthetisiert wurde (siehe Tabellen 29 und 30 im Anhang).

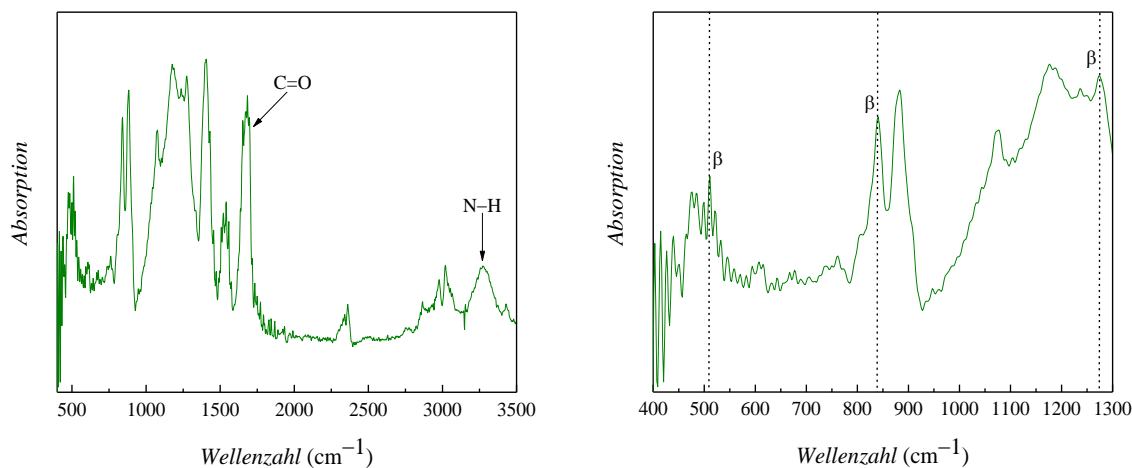


Abbildung 39: FT-IR Spektrum des Produkts aus der Synthese der Blockcopolymere mit *N*-Vinylformamid ausgehend von PVDF-I (FBP40, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2).

Die für die α - und γ -Phase charakteristischen Peaks wurden nicht beobachtet.

4.4.3 Synthese von Blockcopolymeren mit Glycidylmethacrylat (GMA) als Comonomer

Für die Synthese von Blockcopolymeren mit Glycidylmethacrylat wurden ebenfalls 12 Experimente mit drei verschiedenen PVDF-I bzw. I-PVDF-I durchgeführt. Um Blockcopolymere mit unterschiedlichen Kettenlängenverhältnissen herzustellen, wurden die Konzentrationen des GMA variiert. Die Reaktionstemperatur war 90 °C und die Reaktionszeit 1 h. Als Lösungsmittel für diese Experimente wurde DMAc verwendet. Eine Übersicht der Reaktionsbedingungen und der Ergebnisse dieser Versuche steht im Anhang zur Verfügung (siehe Tabellen 31 und 32).

Die Produkte aus diesen Experimenten waren unlöslich und gelartig, was mit der Vernetzung der Epoxidgruppe des GMA erklärt werden kann. Aufgrund dieser Unlöslichkeit, waren die Untersuchungen der Polymere mittels GPC und ^1H -NMR Analyse nicht möglich. DSC und FT-IR Analysen konnten durchgeführt werden.

Aus der DSC konnte eine maximale Kristallinität in Höhe von 18% berechnet werden. Der Schmelzpeak dieser Probe lag bei 161 °C. Mittels FT-IR Analyse konnte die Existenz beider Monomere bestätigt werden, jedoch konnte keine Kristallstrukturänderung festgestellt werden. Es konnte entweder keine oder nur einzelne der charakteristischen α -Peaks erkannt werden. Die folgende Abbildung illustriert das FT-IR Spektrum einer Probe als Beispiel.

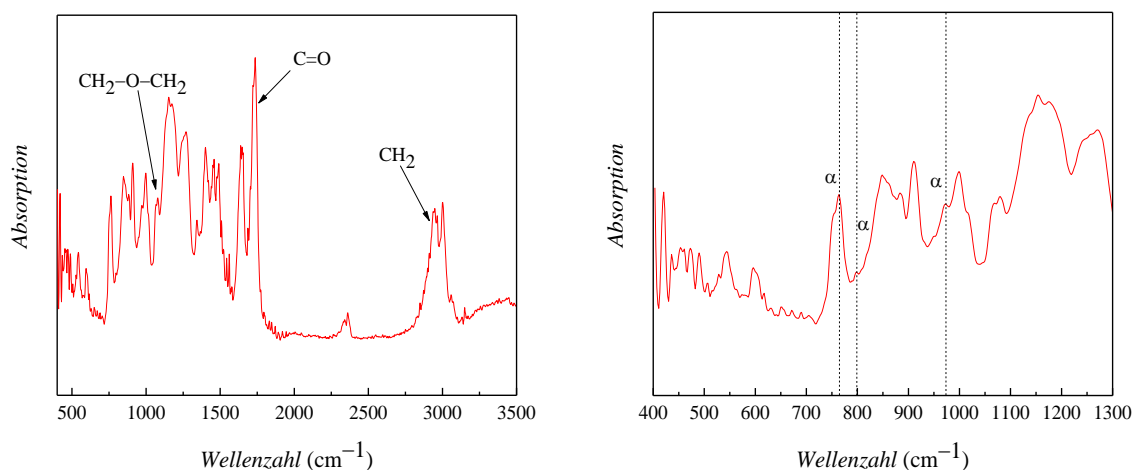


Abbildung 40: FT-IR Spektrum des Produkts aus der Synthese der Blockcopolymere mit Glycidylmethacrylat ausgehend von PVDF-I (FBP40, siehe Kapitel 3.4.1 Tabelle 2).

4.4.4 Zusammenfassung

Unter Verwendung verschiedener Makroinitiatoren (PVDF-I bzw. I-PVDF-I) wurden Blockcopolymere mit EEMA, NVF und GMA synthetisiert. Durch Variation der Konzentrationen des eingesetzten Makroinitiators und Monomers wurden PVDF-PEEMA-Blockcopolymere mit Blocklängenverhältnissen $n_{\text{EEMA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.2 bis 1.1 hergestellt. Mittels DSC Analyse wurde eine maximale Kristallinität von 40% bei $n_{\text{EEMA}}/n_{\text{VDF}} = 0.2$ und eine minimale Kristallinität von 14% bei $n_{\text{EEMA}}/n_{\text{VDF}} = 1.1$ errechnet. Die FT-IR Ergebnisse zeigten jedoch keine Kristallstrukturänderungen und die synthetisierten Blockcopolymere zeigten alle charakteristischen α -Peaks. Es konnte somit also keine β -Phase erzeugt werden.

Die Blockcopolymere, die PNVF als zweiten Block besaßen, waren in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich, weshalb keine GPC und ^1H -NMR Analyse durchgeführt werden konnte. Allerdings konnte mittels DSC Analyse eine Kristallinität zwischen 8 bis 42% bestimmt werden. Die Kristallinität sank mit steigender Konzentration des NVF. Die FT-IR Analysen zeigten ebenfalls die charakteristischen β -Peaks, wobei die für die α - und γ -Phase charakteristischen Peaks nicht beobachtet wurden.

Die Polymere aus den Experimenten mit GMA als Monomer waren unlöslich und gelartig, was mit der Vernetzung der Epoxidgruppe des GMA erklärt werden kann. Aufgrund dieser Unlöslichkeit, waren die GPC und ^1H -NMR Analyse nicht möglich. Aus der DSC konnte eine maximale Kristallinität in Höhe von 18% berechnet werden. Eine Kristallstrukturänderung konnte mittels FT-IR nicht festgestellt werden.

4.5 Kinetische Betrachtung der Synthese von Blockcopolymeren mit Methylmethacrylat als Comonomer

In letzten Kapiteln wurde die Synthese von Blockcopolymeren ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I im Detail diskutiert. Es wurde der Einfluss von der Art des Comonomers und seinem Anteil im Blockcopolymer auf die Kristallinität des Blockcopolymeren untersucht. Wie in der Theorie beschrieben (siehe Kapitel 2.3), weist das PVDF-I (oder I-PVDF-I), das mittels ITP synthetisiert wurde, zwei unterschiedliche Iod-Endgruppen ($-\text{CH}_2\text{-I}$ und $-\text{CF}_2\text{-I}$) auf. Die Abspaltung des Iod-Atoms erfolgt von der $\text{CF}_2\text{-I}$ Endgruppe thermisch. Diese Endgruppe reagiert dementsprechend unter der Anlagerung von Comonomer schnell ab. Im Gegensatz dazu konnte die $\text{CH}_2\text{-I}$ Endgruppe nur photochemisch mit Hilfe eines Halogenabsorbers (wie in diesem Fall $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) aktiviert und für die weitere Reaktionen zur Verfügung gestellt werden.

Der Makroinitiator kann entweder eine oder zwei Iod-Endgruppen besitzen. Ein Makroinitiator mit einer Iod-Endgruppe kann je nach Terminierung, AB (Disproportionierung) bzw. ABA (Kombination) Blöcke bilden. Es sollen bevorzugt Blockcopolymeren mit AB Struktur synthetisiert werden. Die Zusammensetzung des Blockcopolymeren kann durch die Zugabe eines Reglers beeinflusst werden. Die Blockcopolymeren, die ausgehend von einem Makroinitiator mit zwei Iod-Endgruppen synthetisiert wurden, bestanden aus Di-, Tri- und Multi-Blöcken, da auf beiden Seiten der Polymerkette aktive Radikale gebildet werden können.

Durch Entwicklung eines kinetischen Modells zur Beschreibung der radikalischen Polymerisation von PVDF (Makroinitiator) und Methylmethacrylat (Monomer), soll ein besseres Verständnis über die Blockcopolymer-Struktur (AB oder ABA) erlangt werden.

Der Anteil der Blöcke mit AB und/oder ABA Struktur können nicht direkt durch analytische Methoden bestimmt werden. Daher sind die oben diskutierten Blockstrukturen nur Annahmen. Mit Hilfe von Simulationen kann eine Abschätzung über die Anteile der verschiedenen Blockstrukturen im Produkt getroffen werden, da sich diese folgerichtig aus der Anwendung des kinetischen Modells ergeben.

Durch die gezielte Zugabe eines Reglers soll die Art der Blöcke gezielt gesteuert werden. Für die Versuchsplanung werden zunächst Simulationen durchgeführt, um den experimentellen Aufwand zu minimieren.

4.5.1 Darstellung des kinetischen Modells für die radikalische Polymerisation ausgehend von Makroinitiator PVDF mit einer Iod-Endgruppe

Für die Simulation der Blockcopolymerisation wurde ein kinetisches Modell entwickelt. Die Simulationen wurden mit dem Programm PREDICI durchgeführt. Zunächst wurde ein einfaches kinetisches Modell aufgestellt, dieses ist in Abbildung 41 dargestellt. Die Reaktionen (3) und (4) beschreiben das Wachstum. Die Reaktionen (5) und (6) berücksichtigen die Terminierungsreaktionen.

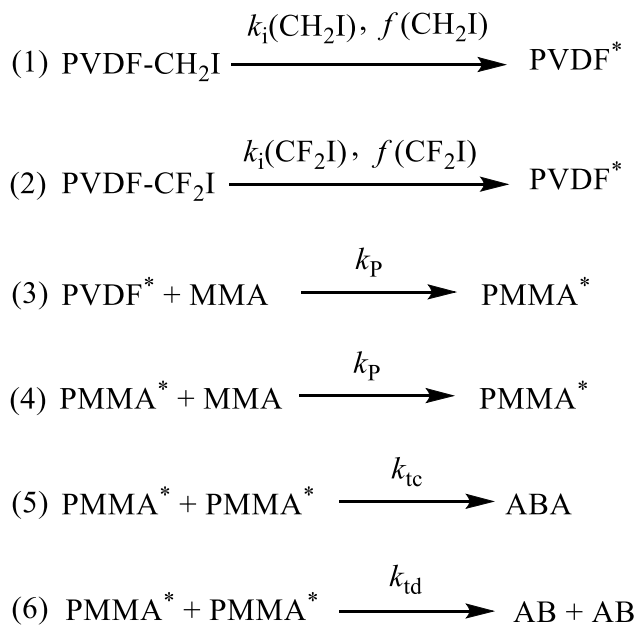


Abbildung 41: Kinetisches Modell zur Beschreibung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend vom PVDF-I Makroinitiator (**Modell 1**).

Die kinetischen Koeffizienten für die Terminierung durch Kombination und Disproportionierung für MMA, sowie der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient wurden aus der Literatur entnommen. Die verwendeten Koeffizienten für diese kinetische Darstellung sind in Tabelle 13 gezeigt.

Tabelle 13: Koeffizienten der kinetischen Darstellung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend von PVDF–I bei 90 °C und unter Atmosphärendruck. Hier sind $k_i(\text{CH}_2\text{--I})$ und $k_i(\text{CF}_2\text{--I})$ die Geschwindigkeitskoeffizienten der Initiierungsreaktion und $f(\text{CH}_2\text{--I})$ und $f(\text{CF}_2\text{--I})$ sind die zugehörigen Initiatoreffektivitäten. (siehe Kapitel 4.5.3)

| $k_i(\text{CH}_2\text{I})$ | $f(\text{CH}_2\text{I})$ | $k_i(\text{CF}_2\text{I})$ | $f(\text{CF}_2\text{I})$ | k_p | k_{tc} | k_{td} |
|----------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--|--|--|
| s^{-1} | | s^{-1} | | $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $2.70\cdot 10^{-3}$ | 0.67 | $7.00\cdot 10^{-3}$ | 0.86 | $1.60\cdot 10^{3[152]}$ | $1.80\cdot 10^{7[153][154]}$ | $1.00\cdot 10^{7[153][154]}$ |

Das Reaktionsschema, in Abbildung 41, enthält zwei Initiierungsreaktionen. Wie im Kapitel 2.3 erläutert wurde, kann das PVDF zwei unterschiedliche Endgruppen mit unterschiedlichen Reaktivitäten aufweisen. Außerdem wurde experimentell nachgewiesen, dass die Art der Iod–Endgruppen den Umsatz beeinflusst. Unter dieser Voraussetzung, wurden die Endgruppen des PVDF als zwei Initiator–Spezies definiert.

4.5.2 Darstellung des kinetischen Modells für die radikalische Polymerisation ausgehend von Makroinitiator PVDF mit zwei Iod–Endgruppen

Bei der Verwendung des Makroinitiators mit zwei Iod–Endgruppen (I–PVDF–I) treten weitaus mehr Reaktionen auf. Dies führt zu einem komplexeren Modell. Da auf beiden Seiten der Polymerkette Iod–Atome zu Verfügung stehen, werden nach dem Initiatorzerfall Makroradikale mit einem aktiven Radikal auf einer Seite der Polymerkette und einem Iod–Atom auf der anderen Seite der Polymerkette gebildet. Die polymeren Spezies, die im Reaktionsmechanismus auftreten können, sind in Tabelle 14 aufgelistet. Zur Erhöhung der Lesbarkeit wurden Abkürzungen definiert. Diese sind in Tabelle 14 dargestellt.

In der verwendeten Nomenklatur wurde mit ‚#‘ ein aktives und mit ‚§‘ ein totes Kettenende gekennzeichnet. Das Symbol ‚A‘ steht für einen PVDF–Block und ‚B‘ für einen PMMA–Block. Die Produkte sind beispielsweise der Diblock ‚AB‘ oder Multiblöcke ‚MB‘. Dabei erfolgt keine Unterscheidung zwischen Tri– und Multiblöcken. Wenn das Kettenende eine CH_2 –Endgruppe aufweist, wurde dies mit ‚H‘ und wenn es eine CF_2 –Endgruppe aufweist mit ‚F‘ abgekürzt.

Tabelle 14: Die in **Modell 2** verwendeten Polymerspezies; Spezies ‚*HP*‘ steht für ‚Homopolymer‘, ‚*DBI*‘ für ‚Diblock‘, ‚*MBI*‘ für ‚Multiblock‘, ‚*NP*‘ für ‚Nebenprodukt‘, ‚*EP*‘ für das ‚Endprodukt‘, ‚#‘ ein aktives und ‚§‘ ein totes Kettenende.

| Spezies | Definition | Art der Spezies |
|----------------|---|-----------------------------------|
| IHA# | $\text{I-CH}_2\text{-PVDF}^*$ | Makroradikal (<i>HP</i>) |
| IFA# | $\text{I-CF}_2\text{-PVDF}^*$ | Makroradikal (<i>HP</i>) |
| IHAB# | $\text{I-CH}_2\text{-PVDF-PMMA}^*$ | Makroradikal (<i>DBI</i>) |
| IFAB# | $\text{I-CF}_2\text{-PVDF-PMMA}^*$ | Makroradikal (<i>DBI</i>) |
| IHMB# | $\text{I-CH}_2\text{-(PVDF-PMMA)}_n\text{-PMMA}^*$ | Makroradikal (<i>DBI</i>) |
| IFMB# | $\text{I-CF}_2\text{-(PVDF-PMMA)}_n\text{-PMMA}^*$ | Makroradikal (<i>MBI</i>) |
| §A# | PVDF* | Makroradikal (<i>HP</i>) |
| §AB# | PVDF-PMMA* | Makroradikal (<i>DBI</i>) |
| §MB# | $\text{PVDF-PMMA-(PVDF-PMMA)}_n\text{-PMMA}^*$ | Makroradikal (<i>MBI</i>) |
| IHAHI | $\text{I-CH}_2\text{-PVDF-CH}_2\text{-I}$ | Makroinitiator (<i>HP</i>) |
| IFAFI | $\text{I-CF}_2\text{-PVDF-CF}_2\text{-I}$ | Makroinitiator (<i>HP</i>) |
| IHAFI | $\text{I-CH}_2\text{-PVDF-CF}_2\text{-I}$ | Makroinitiator (<i>HP</i>) |
| IHA§ | $\text{I-CH}_2\text{-PVDF}$ | Makroinitiator (<i>HP</i>) |
| IFA§ | $\text{I-CF}_2\text{-PVDF}$ | Makroinitiator (<i>HP</i>) |
| §A§ | PVDF | totes Homopolymer (<i>NP</i>) |
| §AB§ | $\text{PVDF-}b\text{-PMMA}$ | Diblockcopolymer (<i>EP</i>) |
| IHAB§ | $\text{I-CH}_2\text{-PVDF-PMMA}$ | Makroinitiator (<i>DBI</i>) |
| IFAB§ | $\text{I-CF}_2\text{-PVDF-PMMA}$ | Makroinitiator (<i>DBI</i>) |
| IHMBHI | $\text{I-CH}_2\text{-(PVDF-PMMA)}_n\text{-CH}_2\text{-I}$ | Makroinitiator (<i>MBI</i>) |
| IFMBHI | $\text{I-CF}_2\text{-(PVDF-PMMA)}_n\text{-CH}_2\text{-I}$ | Makroinitiator (<i>MBI</i>) |
| IFMBFI | $\text{I-CF}_2\text{-(PVDF-PMMA)}_n\text{-CF}_2\text{-I}$ | Makroinitiator (<i>MBI</i>) |
| IHMB§ | $\text{I-CH}_2\text{-(PVDF-PMMA)}_n\text{-PVDF-PMMA}$ | Makroinitiator (<i>MBI</i>) |
| IFMB§ | $\text{I-CF}_2\text{-(PVDF-PMMA)}_n\text{-PVDF-PMMA}$ | Makroinitiator (<i>MBI</i>) |
| §MB§ | $\text{PVDF-}b\text{-PMMA-(PVDF-PMMA)}_n\text{-PVDF-}b\text{-PMMA}$ | Multiblockcopolymer (<i>EP</i>) |

Beim Initiatorzerfall werden entweder IHA# oder IFA# Makroradikale gebildet. Diese Spezies können dann die Reaktion initiieren und durch die Anlagerung des Monomers ‚B‘ wachsen. Dabei entstehen IHAB# und IFAB# Makroradikale, die wachsen oder terminieren können. Durch die Terminierung dieser Makroradikale mittels Kombination werden IHMBHI, IHMBFI und IFMBFI Multiblockcopolymere (tri oder mehr Blöcke) gebildet, welche auf beiden Seiten der Polymerkette eine Iod-Endgruppe aufweisen. Aufgrund dieser Iod-Endgruppe können diese Blockcopolymere als Makroinitiatoren dienen, in dem mit Hilfe des Halogenabsorbers und Licht das Iod entfernt wird und ein neues aktives Radikal entsteht. Die so gebildeten Makroradikale werden als IHMB# und IFMB# bezeichnet. Durch die Terminierung der IHAB# und IFAB# Makroradikale mittels Disproportionierung werden IHAB§ und IFAB§ Diblockcopolymere gebildet. Diese Blockcopolymere besitzen jeweils nur eine

Iod-Endgruppe, die aktiviert werden kann. Ein Makroradikal welches aus dieser Spezies gebildet wurde, wird als §AB# bezeichnet.

Durch die Monomeranlagerung an die IHMB#, IFMB# und §AB# Ketten ändert sich das aktive Kettenende nicht. Wenn die IHMB# und IFMB# Makroradikale mittels Kombination terminiert werden, bilden sie wieder IHMBHI, IHMBFI und IFMBFI Multiblockcopolymere mit zwei Iod-Endgruppen, die wiederum aktiviert werden können. Wenn sie mittels Disproportionierung terminiert werden bilden sie zwei Multiblockcopolymere, IHMB§ und IFMB§, die jeweils an einem Kettenende ein Iodatomen tragen und ebenfalls zum Makroinitiator aktiviert werden können. Diese Polymerspezies bilden nach der Aktivierung ein Multiblock-Makroradikal §MB#.

Durch Kombination von zwei §AB# Makroradikalen wird ein §MB§ als Endprodukt und durch Disproportionierung zwei §AB§ Polymere als Endprodukt gebildet. Analog dazu bildet sich bei der Terminierung von §MB# Makroradikalen §MB§ als Endprodukt.

Die IHA# und IFA# können ebenfalls terminiert werden. Mittels Kombination bilden sie wieder bifunktionelle Makroinitiatoren IHAHI, IFAHI und IFAFI und mittels Disproportionierung einfunktionelle Makroinitiatoren IHA§ und IFA§. Diese Makroinitiatoren können weiter aktiviert werden und eine neue Reaktion starten und/oder nach der Aktivierung terminieren und Homopolymer PVDF (§A§) als Nebenprodukt entstehen.

Das resultierende kinetische Modell (**Modell 2**) der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend von I-PVDF-I enthält 127 Elementarreaktionen und ist im Anhang dargestellt (siehe Anhang S. 132).

4.5.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Initiierung durch CH₂-I und CF₂-I Endgruppen

Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Initiierung sind nicht in der Literatur bekannt und mussten deshalb mit den kinetischen Modellen und gezielten Experimenten bestimmt werden. Daher wurde der Umsatz der Iod-Endgruppen als Funktion der Zeit mittels ¹H-NMR bestimmt. Dafür wurden in der ersten zehn Minuten jede Minute, von 10 bis 30 Minuten der Reaktion alle zwei Minuten und später alle fünf Minuten Proben aus der Reaktionslösung entnommen und aufgearbeitet. In der Simulation wird durch die Anpassung von k_i das experimentell ermittelte

Konzentration–Zeit–Profil des Makroinitiators mit den simulierten Werten zur Deckung gebracht.

Hierfür wurden zwei Reaktionsreihen (**A** und **B**) mit zwei verschiedenen Makroinitiatoren durchgeführt. Für die Durchführung der Reaktionsreihe **A** wurde ein Makroinitiator mit einer Iod–Endgruppe (PVDF–I) (NG57, $M_n=9940 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) verwendet, welcher nur $\text{CF}_2\text{–I}$ –Endgruppe besitzt. Der Makroinitiator, der für die Durchführung der Reaktionsreihe **B** verwendet wurde (FBP128, $M_n=7250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) hatte zwei Iod–Endgruppe (I–PVDF–I) und besitzt nur $\text{CH}_2\text{–I}$ –Endgruppe.

Da der Makroinitiator bei der Versuchsreihe **A** nur $\text{CF}_2\text{–I}$ besitzt, wurden die Ergebnisse aus diesem Experiment für die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizient der Initiierung durch $\text{CF}_2\text{–I}$ –Endgruppe verwendet. Im Gegenteil besitzt der Makroinitiator bei der Versuchsreihe **B** nur $\text{CH}_2\text{–I}$ –Endgruppe und wurde daher für die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizient der Initiierung durch $\text{CH}_2\text{–I}$ –Endgruppe verwendet. Da der Makroinitiator bei der Versuchsreihe **B** zwei Iod–Endgruppen aufweist, wurde für die Durchführung der Simulation dieses Experiments, das **Modell 2** (siehe Kapitel 4.5.2) verwendet.

Abbildung 42 zeigt den Vergleich zwischen der experimentell (Versuchsreihe **A**) ermittelten Konzentrationsänderung des Makroinitiators (NG57, $M_n=9940 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der mittels Simulation (**Modell 1**, siehe Kapitel 4.5.1) ermittelten Konzentrationsänderung.

Die experimentelle Konzentrationsänderung des Makroinitiators wurde mittels ^1H –NMR über die Iod–Endgruppen–Analyse bestimmt. Da die Iod–Endgruppen mit der Zeit abreagieren, nehmen deren Integrale während der Reaktion ab. Mit den Gleichungen (9) und (10) wird der Umsatz der Iod–Endgruppen für jede Probe bestimmt:

$$\text{Umsatz (CH}_2\text{ - I)} = (\int (\text{CH}_2\text{ - I})_{t_0} - \int (\text{CH}_2\text{ - I})_{t_i}) / \int (\text{CH}_2\text{ - I})_{t_0} \quad (9)$$

$$\text{Umsatz (CF}_2\text{ - I)} = (\int (\text{CF}_2\text{ - I})_{t_0} - \int (\text{CF}_2\text{ - I})_{t_i}) / \int (\text{CF}_2\text{ - I})_{t_0} \quad (10)$$

Mit t_i : Reaktionszeit bei i Minuten und t_0 : die Reaktionszeit bei 0 Minuten.

Abbildung 42 illustriert die zeitliche Konzentrationsänderung des Makroinitiators, die aus experimentellen Daten (Versuchsreihe **A**) berechnet wurde. Die Umsätze wurden zunächst in Konzentrationen umgerechnet. Die Umrechnung erfolgte mittels Gleichung (11):

$$c_{i, \text{PVDF-I}} = (c_{0, \text{PVDF-I}} \cdot (c_{0, \text{PVDF-I}} - U_{i, \text{PVDF-I}})) \quad (11)$$

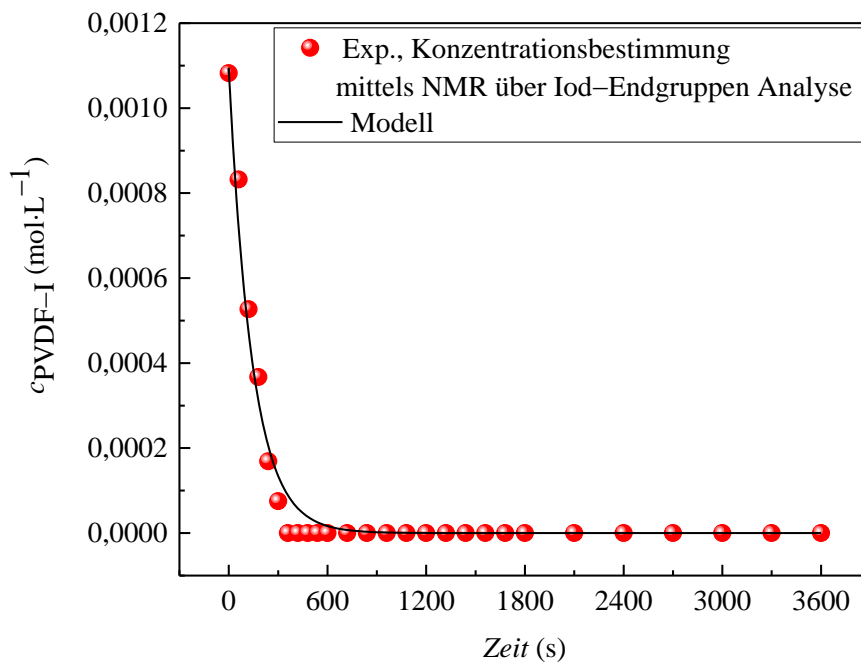


Abbildung 42: PVDF-I Konzentration als Funktion der Zeit, Simulation (**Modell 1**) vs. Experiment (Versuchsreihe **A**, Makroinitiator: NG57, $M_n = 9940 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

In Abbildung 43 wurde die gravimetrisch bestimmte Umsatz–Zeit–Kurve der mit dem Makroinitiator gestarteten MMA Polymerisation mit der simulierten und den mittels NIR bestimmten Daten verglichen. Der Umsatz aus der gravimetrischen Bestimmung wurde durch die Ergebnisse aus der Umsatzbestimmung mittels NIR bestätigt. Der Endumsatz nach einer Stunde wird von der Simulation (**Modell 1**) ebenfalls gut beschrieben.

Mittels der Ergebnisse aus Experiment **A** und die simulierten Daten aus **Modell 1** konnte die $k_i(\text{CF}_2\text{-I})$ und dazu gehörender Initiatoreffektivität $f(\text{CF}_2\text{-I})$ bestimmt werden.

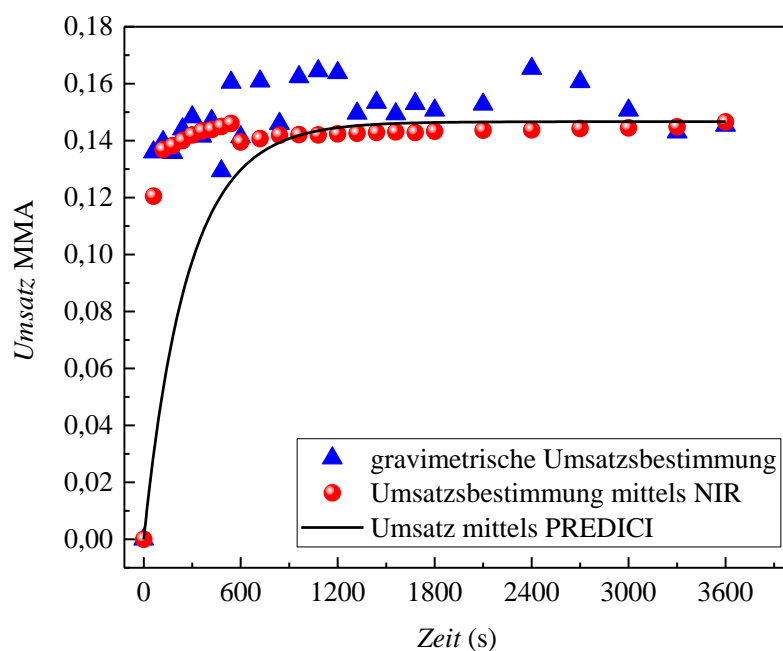


Abbildung 43: MMA–Umsatz als Funktion der Zeit, Simulation (**Modell 1**) vs. Experiment (gravimetrisch und mittels NIR), Versuchsreihe A.

Mittels der zweiten Reihe (**B**) wurde k_i für die Aktivierung der $\text{CH}_2\text{-I}$ Endgruppe ($k_i(\text{CH}_2\text{-I})$) bestimmt. Dafür wurde ein Makroinitiator (FBP128, $M_n = 7250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) verwendet, der ausschließlich die $\text{CH}_2\text{-I}$ Endgruppe enthält. Dieser Makroinitiator besitzt zwei Iod–Endgruppe. Für die kinetische Untersuchung wird **Modell 2** (siehe Kapitel 4.5.2) verwendet.

Abbildung 44 zeigt einen Vergleich zwischen der experimentell ermittelten Konzentrationsänderung des Makroinitiators (FBP128, $M_n = 7250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) I–PVDF–I (Versuch **B**) und die mittels Simulation (**Modell 2**, siehe Kapitel 4.5.2) ermittelten Konzentrationsänderungen. Die Abbildung 44 zeigt, dass die Konzentration des Makroinitiators während der Reaktion kontinuierlich abnimmt. Nach 20 Minuten ($t=1200 \text{ s}$) ist der Makroinitiator vollständig verbraucht.

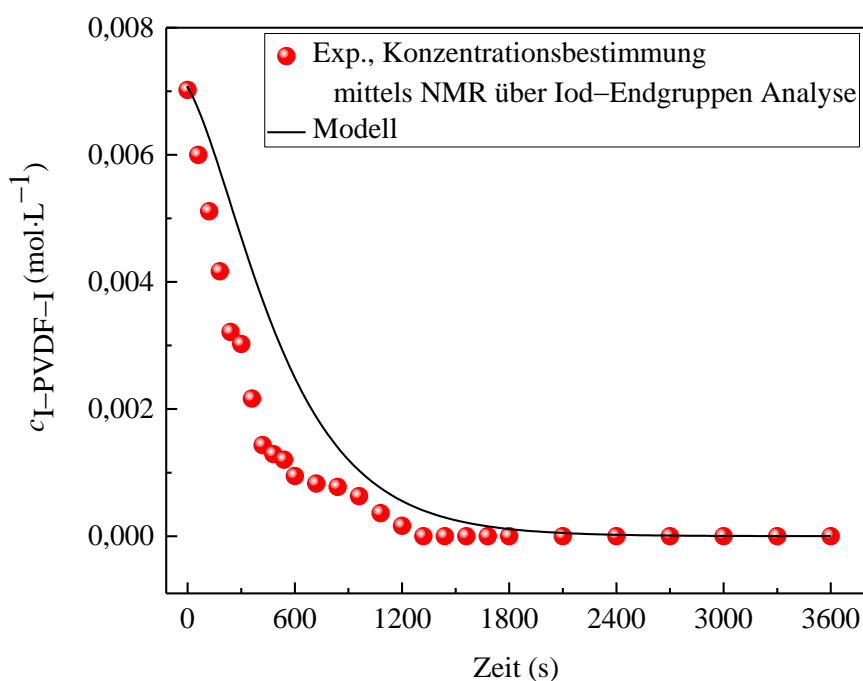


Abbildung 44: I-PVDF-I Konzentration als Funktion der Zeit, Versuchsreihe **B** (Makroinitiator: FBP128, $M_n = 7250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), **Modell 2**.

In Abbildung 45 wurde die gravimetrisch bestimmte Umsatz–Zeit–Kurve der mit dem Makroinitiator gestarteten MMA Polymerisation mit der simulierten und mittels NIR bestimmten Daten verglichen. Der Umsatz aus der gravimetrischen Bestimmung wurde durch die Ergebnisse aus der Umsatzbestimmung mittels NIR bestätigt. Der Endumsatz nach einer Stunde wird von der Simulation (**Modell 2**, siehe Kapitel 4.5.2) ebenfalls gut beschrieben.

Mittels der Ergebnisse aus Experiment **B** und den simulierten Daten aus **Modell 2** konnte $k_i(\text{CH}_2\text{-I})$ und die dazu gehörender Initiatoreffektivität $f(\text{CH}_2\text{-I})$ bestimmt werden.

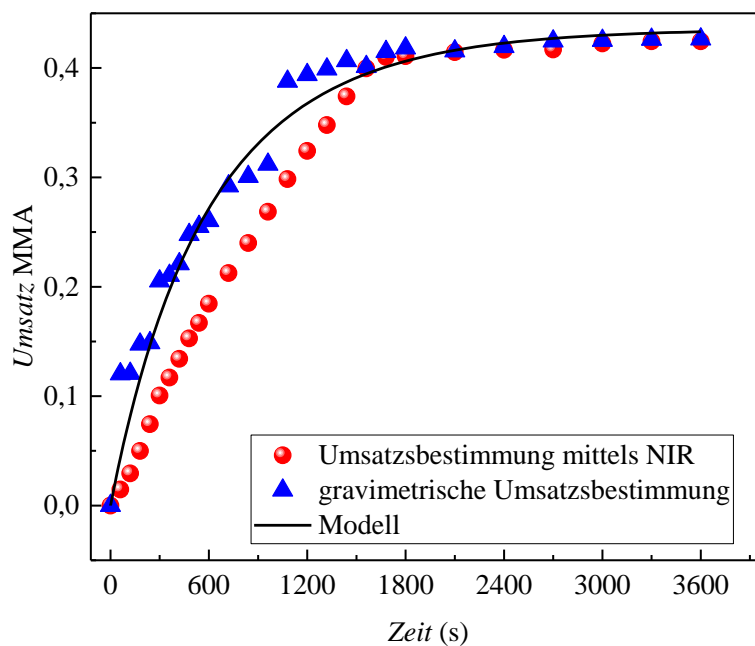


Abbildung 45: MMA–Umsatz gegen Zeit, Simulation (**Modell 2**) vs. Experiment (gravimetrisch und mittels NIR), Versuchsreihe **B**.

Der Vergleich der Konzentrationsabnahme des Makroinitiators für die Versuchsreihe **A** und **B** (siehe Abbildungen 42 und 44) zeigt, dass das Makroinitiator bei **A** innerhalb der ersten fünf Minuten ($t = 300$ s) vollständig verbraucht wurde. Bei Reaktion **B** werden über einen längeren Zeitraum Makroradikale für die Synthese der Blockcopolymere bereitgestellt. Während der Reaktion stehen weniger Radikale gleichzeitig zur Verfügung. Dies führt zur Senkung der Terminierungsgeschwindigkeit, die in die Radikalkonzentration zum Quadrat eingeht. Dies bedingt zusätzlich eine Steigerung des Umsatzes. Einen Vergleich zwischen den Umsätzen der Versuche **A** und **B** (siehe Abbildungen 43 und 45) bestätigt die Abhängigkeit des Umsatzes von der Iod–Endgruppe. Der Umsatz aus Versuch **A** liegt bei 14% und aus Versuch **B** bei 43%, sodass für die Synthese von den Blockcopolymeren bevorzugt Makroinitiator mit $\text{CH}_2\text{–I}$ Endgruppe verwendet wird.

4.5.4 Kinetische Analyse der radikalischen Polymerisation von MMA mit einem PVDF–I Makroinitiator

Mit den Koeffizienten aus Tabelle 13 (siehe Kapitel 4.5.1) wurde das kinetische Modell auf mehrere Versuche angewendet. Die experimentellen Daten und die Ergebnisse aus der Simulation wurden dann zunächst miteinander verglichen.

Abbildung 46 zeigt die Masse der Produkte für verschiedene Bedingungen in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration von MMA zu PVDF–I im Vergleich mit den simulierten Daten. Zusätzlich wird die Masse des Produktes, die sich aus der NMR Analyse ergibt, dargestellt. Für die Berechnung dieser Masse wurden die folgenden Gleichungen verwendet. (n_{MMA} und n_{VDF} sind die Stoffmengen von MMA und VDF, die mittels NMR bestimmt wurden.)

$$n_{\text{VDF}} \text{ im Copolymer} = \frac{m_{\text{PVDF-I}}}{M_{\text{PVDF-I}}} \quad (12)$$

$$n_{\text{MMA}} \text{ im Copolymer} = n_{\text{VDF}} \cdot \frac{n_{\text{MMA}}}{n_{\text{VDF}}} \quad (13)$$

$$m_{\text{MMA}} \text{ im Copolymer} = n_{\text{MMA}} \cdot M_{\text{MMA}} \quad (14)$$

$$m_{\text{Polymer}} \text{ mittels NMR} = m_{\text{PVDF-I}} + m_{\text{MMA}} \text{ im Copolymer} \quad (15)$$

Für die Synthese der Blockcopolymere gezeigt in Abbildung 46, wurde ein Makroinitiator (NG56) mit $M_n = 9800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet. Das PVDF–I hat 17% $\text{CF}_2\text{--I}$ und 20% $\text{CH}_2\text{--I}$ Endgruppen–Funktionalität bei einer totalen I–Funktionalität von 37%. Alle diese Versuche wurden bei 90 °C und 1 h Reaktionszeit durchgeführt.

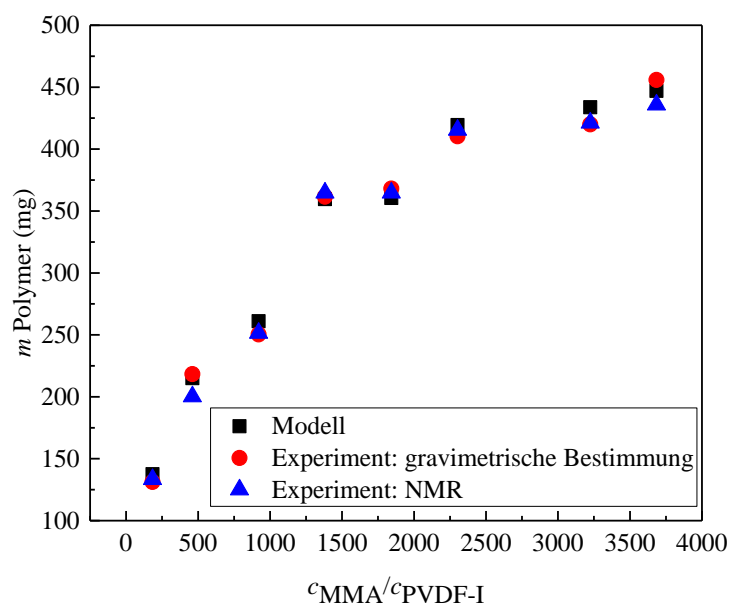


Abbildung 46: Masse des Produktes in Abhängigkeit vom den eingesetzten Konzentrationsverhältnissen von Monomer und Makroinitiator (NG56, $M_n = 9800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Sowohl die beiden Analysenmethoden, als auch die Simulation zeigen übereinstimmende Ergebnisse. Die geringen Abweichungen ergeben sich wahrscheinlich durch einen Produktverlust während der Filtration und aus Ungenauigkeiten beim Integrieren der Iod-Endgruppen Peaks.

Die Simulation (**Modell 1**) wurde für mehrere Reaktionen mit unterschiedlichen Makroinitiatoren die eine Iod-Endgruppen enthalten durchgeführt. Die Simulationen konnten bei allen Versuchen die experimentellen Ergebnisse sehr gut beschreiben. Diese kann als eine Bestätigung der bestimmten Koeffizienten ($k_i(\text{CH}_2\text{-I})$ und $k_i(\text{CF}_2\text{-I})$) betrachtet werden.

4.5.5 Kinetische Analyse der radikalischen Polymerisation von MMA mit einem I-PVDF-I Makroinitiator

Wie in Kapitel 4.5.2 wurde das Modell für die radikalische Polymerisation ausgehend von einem PVDF Makroinitiator mit zwei Iod-Endgruppen vorgestellt. Daraus geht hervor, dass während der Polymerisation mit einem Comonomer verschiedene Spezies entstehen können, die eine oder zwei Iod-Endgruppen tragen. Die folgende Abbildung zeigt den Vergleich der

experimentell ermittelten und der simulierten Konzentrationsänderung der verschiedenen Makroinitiator-Spezies. Experimentell konnte nur die Konzentrationsänderung der Iod-Endgruppen des I-PVDF-I als Funktion der Zeit bestimmt werden. In der Simulation (**Modell 2**) wird die Konzentration aller definierten Spezies bilanziert.

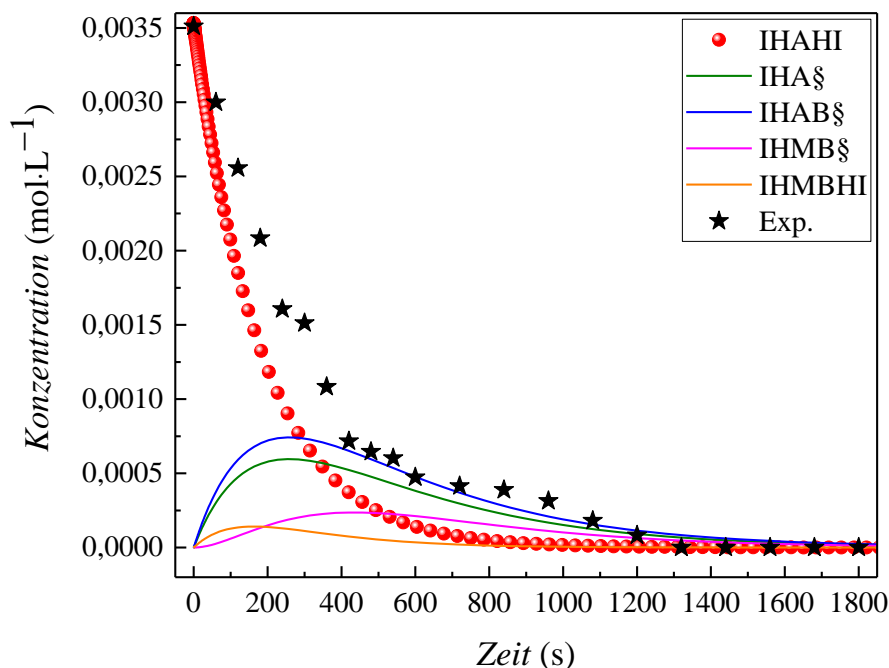


Abbildung 47: I-PVDF-I (FBP128, siehe Tabelle 2, Kapitel 3.4.1) Konzentration als Funktion der Zeit, Simulation (**Modell 2**) vs. Experiment (Reaktionsreihe **B**).

Da der verwendete Makroinitiator FBP128 keine $\text{CF}_2\text{-I}$ -Endgruppe aufweist, ist in Abbildung 47 bei den Simulationsergebnissen nur die Konzentrationsänderung der Spezies mit $\text{CH}_2\text{-I}$ -Endgruppen dargestellt. Wie erwartet sinkt die Konzentration des Makroinitiators (Ausgangsmaterial, IHAHI) mit der Zeit. Bei ca. $t = 650\text{--}700$ s ist der Makroinitiator vollständig verbraucht. Interessant sind aber die neu gebildete polymeren Spezies mit Iod-Endgruppen (IHA§, IHAB§, IHMB§ und IHMBHI), die innerhalb die ersten fünf Minuten Reaktionszeit parallel zum Verbrauch des Makroinitiators IHAHI entstehen. Diese können, wie vorher beschrieben, ebenfalls erneut aktiviert werden. Eine Abnahme ihrer Konzentrationen ist ab $t = 300$ s zu beobachten. Dies erklärt die unstetige Konzentrationsänderung zwischen $t = 500$ s und 1200 s im Experiment. Mittels **Modell 2** konnte der Verlauf der Reaktion sehr gut

beschrieben werden, sodass die experimentellen und die simulierten Daten in Abbildung 47 übereinstimmen.

Abbildung 48 zeigt die Masse der Endprodukte für verschiedene Reaktionsbedingungen (eingesetzte Konzentration von MMA zu I-PVDF-I) im Vergleich mit den Ergebnissen aus der Simulation. Zusätzlich wird die Masse des Endproduktes berechnet aus der NMR-Analyse dargestellt. Für die Synthese der Blockcopolymere, gezeigt in Abbildung 48, wurde ein Makroinitiator mit $M_n = 7200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet. Das eingesetzte I-PVDF-I hat 3% $\text{CF}_2\text{-I}$ und 87% $\text{CH}_2\text{-I}$ Endgruppe Funktionalität und eine auf Iod bezogene Funktionalität von 90%. Der Vergleich in Abbildung 48 zeigt eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Ergebnissen aus dem **Modell 2**. Die Koeffizienten des Initiatorzerfalls ($k_i(\text{CH}_2\text{-I})$ und $k_i(\text{CH}_2\text{-I})$) werden auch im **Modell 2** verwendet (siehe Kapitel 4.5.1 Tabelle 13). Die adäquate Beschreibung der experimentellen Ergebnisse in Abbildung 48 ist ebenfalls eine Bestätigung für die Richtigkeit der ermittelten Koeffizienten.

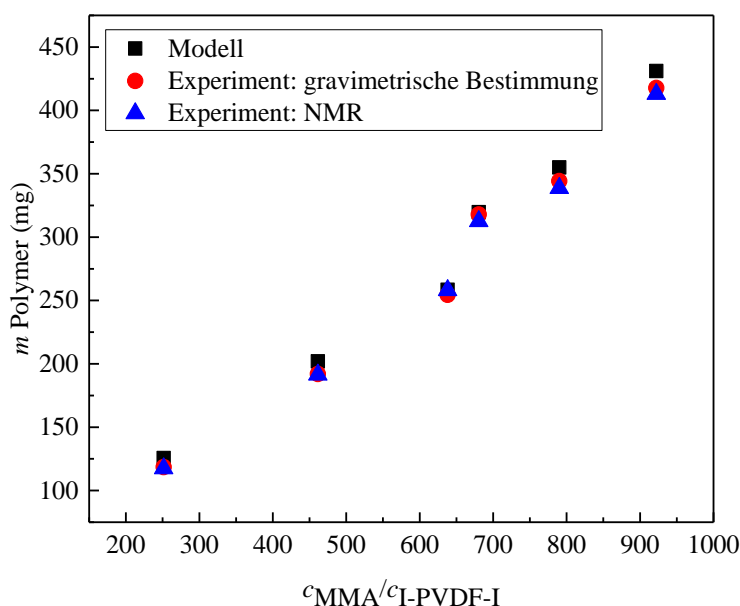


Abbildung 48: Masse des Produktes bei Variation der Konzentrationsverhältnisse von Monomer zu Makroinitiator (FBP128).

Wie bei der Beschreibung von **Modell 2** dargelegt (siehe Kapitel 4.5.2), wurden im Modell Diblock- und Multiblockcopolymere bilanziert (siehe Tabelle 14, Kapitel 4.5.2). Um mehr Informationen über die Zusammensetzung der Multiblocke zu bekommen, wurden im **Modell 2** (und analog im **Modell 4**, siehe Kapitel 4.5.6) Blockzähler definiert. Mit Hilfe der

Blockzähler konnte die mittlere Anzahl der Blöcke bei den Blockcopolymeren, die mehr als zwei Blöcke besitzen, berechnet werden. Die Definition der Blockzähler ist in Abbildung 49 anhand von Beispielen dargestellt.

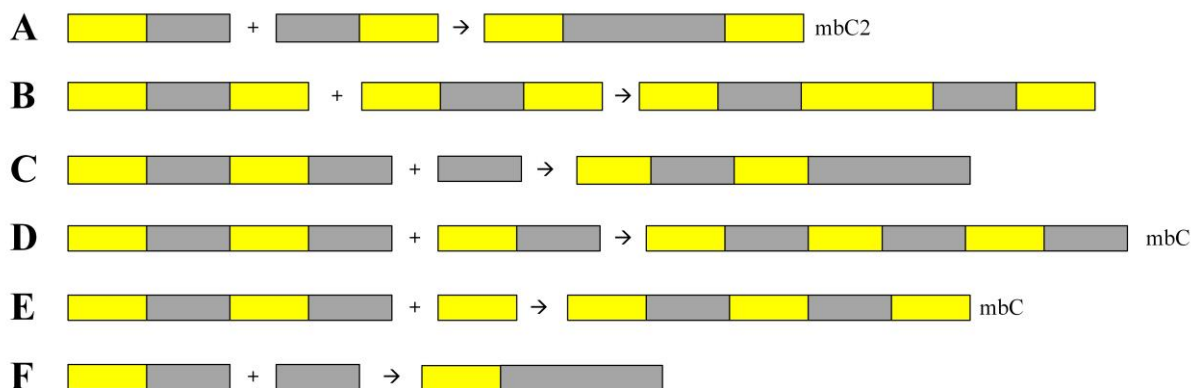


Abbildung 49: Beispiele für die Definition der Blockzähler bei Terminierungsreaktionen: gelb– PVDF–Block, grau– PMMA–Block.

Wie in Abbildung 49 zu sehen ist, treffen bei den Terminierungsreaktionen gleiche oder unterschiedliche Kettenenden aufeinander (PVDF oder PMMA), deshalb wurden zwei unterschiedliche Blockzähler im Modell definiert. Für den Fall, dass zwei gleiche Blöcke miteinander reagieren, z.B. durch die Kombination von zwei AB–Diblockcopolymeren (Abbildung 49, A), wurde der Blockzähler mit dem Namen ‚mbC2‘ (multi block counter2) definiert. Durch die Addition von zwei gleichen Blöcken wurde keine neue Verknüpfung erstellt, sondern es fand eine Kettenverlängerung eines Segments statt. Dennoch werden durch die Kombination mit einem AB–Block eine weitere Verknüpfung in das Multiblockcopolymer eingebracht.

Im Gegensatz dazu, entsteht durch die Addition von zwei unterschiedlichen Blöcken, wie z.B. die Kombination eines Multiblockcopolymers mit einem wachsenden PMMA–Block und eines PVDF–Blocks (Abbildung 49, E), eine neue Verknüpfung im Multiblockcopolymer. Für diesen Fall wurde ein weiterer Blockzähler mit dem Namen ‚mbC‘ im Modell definiert.

Im Fall, dass zwei gleiche Blöcke miteinander kombinieren, wie z.B. wenn ein AB–Diblock mit einem Makroradikal PMMA reagiert (Abbildung 49, F), fand eine Segmentverlängerung statt, bei dem ein AB–Diblockcopolymer entsteht. Dafür wurde kein zusätzlicher Blockzähler im Modell definiert, weil die Konzentration der entstehenden AB–Diblockcopolymere bereits im Modell betrachtet wurde. Gleiches gilt für die Beispiele B und C in Abbildung 49.

In den Simulationen wurden die Konzentrationen der entstehenden Multiblockcopolymere und zusätzlich die beiden Blockzähler bestimmt. In den PREDICI-Modellen wurden bei den Terminierungsreaktionen durch Kombination die Blockzähler als ein „virtuelles Reaktionsprodukt“ realisiert. Mit Hilfe dieser Konzentrationen konnten die mittlere Anzahl der Verknüpfungen und damit die mittlere Anzahl der Blöcke in den Multiblockcopolymeren bestimmt werden.

In der folgenden Tabelle 15 sind die Konzentrationen für alle Polymerspezies mit Multiblockstruktur im Endprodukt und die zugehörigen Konzentrationen der beiden Blockzähler beispielhaft für den Versuch **B** (siehe Kapitel 4.5.3) gezeigt.

Tabelle 15: Konzentration der Multiblockcopolymere und der Blockzähler aus dem Versuch **B** mit **Modell 2**.

| Spezies | Konzentration (mol·L ⁻¹) |
|---------------|--------------------------------------|
| IHMB§ | $1.08 \cdot 10^{-7}$ |
| IFMB§ | 0 |
| IFMBFI | 0 |
| IFMBHI | 0 |
| IHMBHI | $4.56 \cdot 10^{-12}$ |
| §MB§ | $6.72 \cdot 10^{-4}$ |
| mbC | $1.89 \cdot 10^{-4}$ |
| mbC2 | $1.37 \cdot 10^{-3}$ |

Die mittlere Anzahl der Verknüpfungen wurde aus dem Quotienten der Summe der Konzentrationen der Blockzähler (mbC+mbC2) durch die Summe der Konzentrationen aller Multiblockcopolymerspezies bestimmt (siehe Gleichung 16). Die mittlere Anzahl der Verknüpfungen im Versuchsreihe **B** beträgt 2.32.

$$\text{Anzahl der Verknüpfungen} = \frac{c_{\text{mbC}} (\text{mol/L}) + c_{\text{mbC2}} (\text{mol/L})}{\sum c_{\text{multiblock Spezies}} (\text{mol/L})} \quad (16)$$

4.5.6 Bestimmung der Zusammensetzung der Blockcopolymere

Wie vorher beschrieben, können die Blockcopolymere je nach Iod-Endgruppen des Makroinitiators, AB (Diblock), ABA (Triblock) oder Multiblock-Strukturen aufweisen. Es sollte vorzugsweise Blockcopolymere mit AB-Diblock Struktur synthetisiert werden um die Phasenseparation untersuchen zu können und auch ein Produkt mit möglichst einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten. Durch die Zugabe eines Reglers, kann die Zusammensetzung des Polymers beeinflusst werden. Die Verwendung eines Reglers führt zu einer Transferreaktion. Durch diese werden die wachsenden AB*-Makroradikale die Radikalfunktionalität auf den Regler übertragen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Dodecylmercaptan (DDM) als Regler verwendet. Der Regler startet mit dem Monomer MMA ein neues Makroradikal (HPMMA*). Diese können bei der Terminierung durch Kombination mit AB*-Makroradikale AB-Blockcopolymere bilden. Zusätzlich kann bei der Terminierung durch Kombination oder Disproportionierung PMMA-Homopolymer als Nebenprodukt entstehen.

Für die Untersuchung der Zusammensetzung von Blockcopolymere wurden zwei kinetische Modelle aufgestellt. Für Reaktionen die durch einen Makroinitiator mit einer oder zwei Iod-Endgruppen gestartet werden. Um den Einfluss des Reglers DDM auf die Zusammensetzung der Blockcopolymere ausgehend von PVDF-I zu untersuchen, wurde das kinetische **Modell 1** zu **Modell 3** erweitert.

In diesem Modell (**Modell 3**) wurde zusätzlich zum **Modell 1** (siehe Kapitel 4.5.1), Reaktion (5) eingeführt, um den Regler in der Simulation zu berücksichtigen. Reaktion (6) beschreibt das Wachstum des MMA-Homopolymers, das als Nebenprodukt auftritt. Die Terminierungen, die durch dieses Nebenprodukt stattfinden können, werden mittels Reaktionen (7), (8), (11) und (12) beschrieben.

Im Reaktionsschema, gezeigt in Abbildung 50, steht HPMMA* für das wachsende Homopolymer MMA. X steht für den Regler (DDM) und D steht für das gebildete PMMA-Homopolymer, das als Nebenprodukt entsteht.

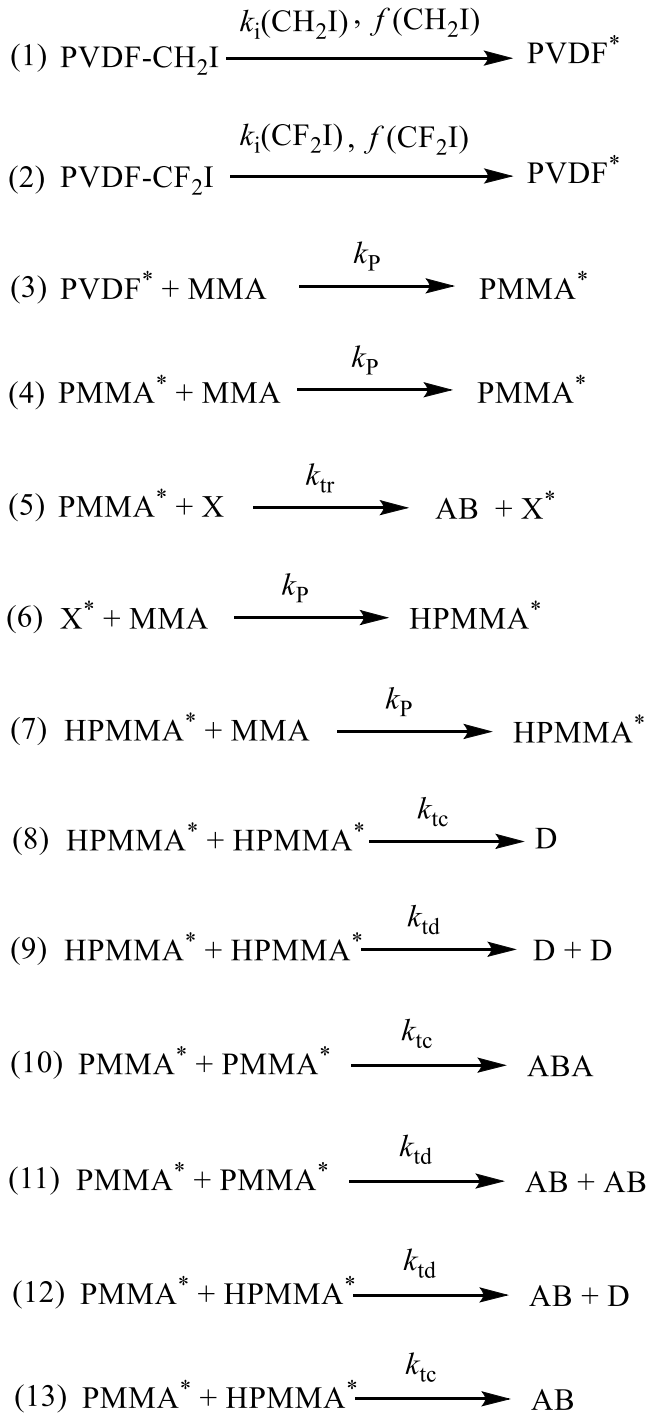


Abbildung 50: Kinetisches Modell zur Untersuchung der Zusammensetzung der Blockcopolymere ausgehend von PVDF-I (**Modell 3**).

Für die Simulation wurden die kinetischen Koeffizienten, die in Tabelle 13 dargestellt wurden verwendet (siehe Kapitel 4.5.1). Als Geschwindigkeitskoeffizient für die Transfer zum Regler-Reaktion wurde $k_{tr} = 9.70 \cdot 10^2$ ^[155] verwendet. Um den Einfluss des eingesetzten Reglers auf die

Zusammensetzung des Blockcopolymers zu untersuchen, wurde bei konstanter Konzentration des Makroinitiators und des Monomers, die Konzentration des Reglers in der Simulation variiert.

Abbildung 51 vergleicht die zeitliche Änderung der Konzentration der AB und ABA Blöcke eines Blockcopolymers in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration des Reglers.

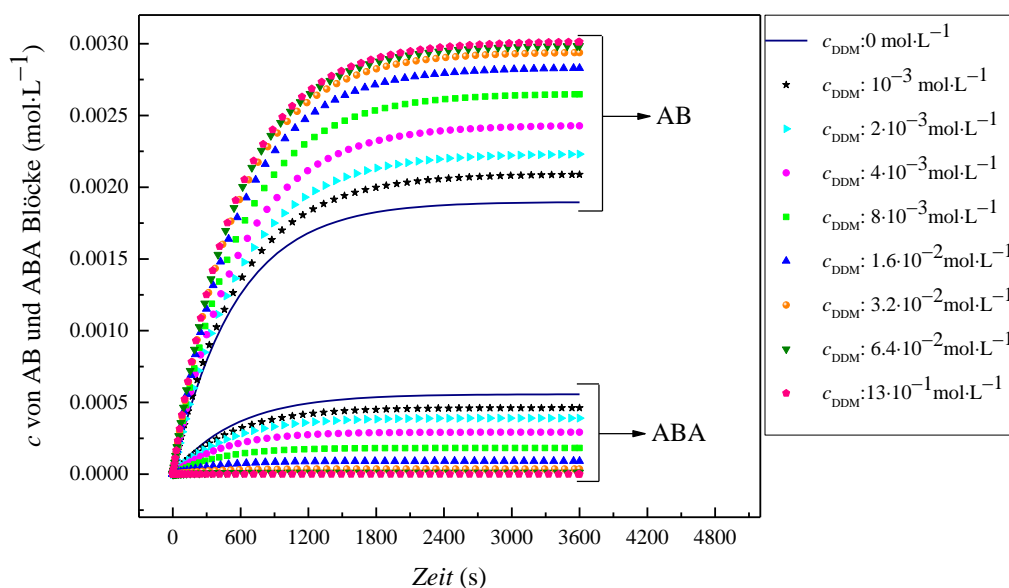


Abbildung 51: Zeitlicher Verlauf der Blockcopolymer-Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Konzentration des Reglers, berechnet mit **Modell 3**.

Die Konzentration des Reglers wurde erhöht, bis nahezu keine ABA-Triblockcopolymere mehr in der Simulation auftraten.

Auf Basis der Simulationsergebnisse wurde ein Experiment mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DDM durchgeführt. Es wurde PVDF-I ($M_n = 4900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) als Makroinitiator verwendet. Die Funktionalität lag bei 46%. Davon gehörten 28% zur $\text{CH}_2\text{-I}$ Endgruppe und 18% zur $\text{CF}_2\text{-I}$ Endgruppe. Die eingesetzten Konzentrationen des Reglers, von Monomer und Makroinitiator für diese Reaktion sind in Tabelle 16 dargestellt:

Tabelle 16: Eingesetzte Konzentrationen des Reglers, Monomers und Makroinitiators.

| $c_{\text{MMA}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $c_{\text{PVDF-I}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $c_{\text{DDM}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|---|--|---|
| 3.1 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | $1.0 \cdot 10^{-3}$ |

In dem Versuch wurde ein Blockcopolymer mit der mittleren Molmasse M_n von $60900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und einer Dispersität von 1.9 hergestellt. Der experimentell ermittelte MMA-Umsatz lag bei 35%, der Umsatz in der Simulation bei 30%. Als Nebenprodukt wird ein Anteil des Homopolymers PMMA von 5.9% berechnet. Das berechnete Verhältnis von c_{AB}/c_{ABA} liegt bei 4.4.

Der Umsatz aus der Simulation und der experimentelle Umsatz zeigen Unterschiede. Eine Erklärung dafür könnte der Transfer von PVDF-Radikalen zum DDM sein. Der verwendete Makroinitiator besitzt 36% $\text{CF}_2\text{-I}$ Endgruppen und diese werden schnell thermisch aktiviert. Mit einem möglichen Transfer zum DDM wurde so die Radikal-Ausbeute erhöht. Es wurde versucht, den Anteil PMMA im Produkt experimentell zu bestimmen. Dafür wurde mit verschiedenen Lösungsmittel, wie Toluol, THF und Dioxan eine selektive Trennung der Blockcopolymere und PMMA getestet. Diese Versuche führten zu keinem Ergebnis. Die folgenden Abbildungen vergleichen die Elutionskurven und die Molmassenverteilungen des Blockcopolymers mit dem Ausgangsmaterial.

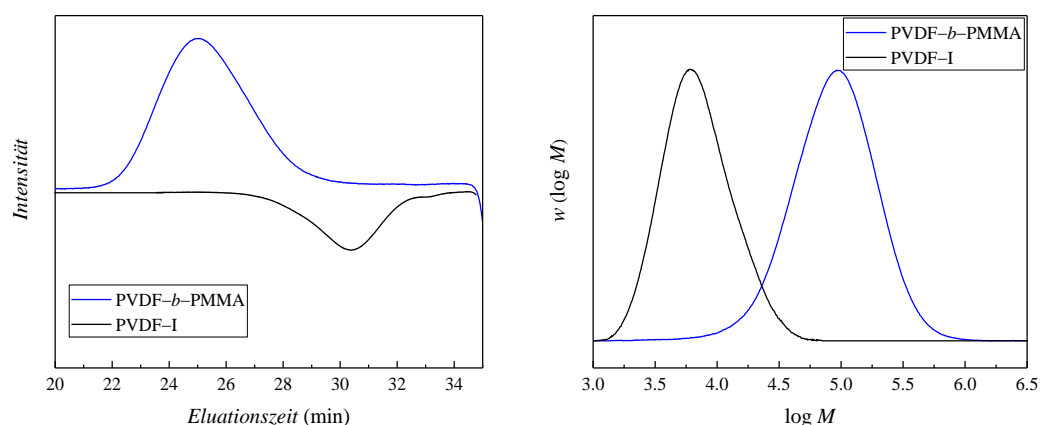


Abbildung 52: Die Elutionskurven (links) und Molmassenverteilungen (rechts) des mit DDM synthetisierten Blockcopolymers (blau) ausgehend von PVDF-I (schwarz).

Mittels der GPC-Analyse kann nur qualitativ bestätigt werden, dass eine erfolgreiche Kettenverlängerung stattgefunden hat, da die MMV der Blockcopolymere gegenüber der MMV des PVDF-I Makroinitiators deutlich zu höherer Molmasse verschoben ist. Wenn die Reaktion mit einem I-PVDF-I als Makroinitiator durchgeführt wird, wie es in Kapitel 4.5.2 beschrieben wurde (**Modell 2**), ist das kinetische Modell komplexer. Für die Modellierung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend von I-PVDF-I wurde auf Basis dieses Modells und den Reaktionen mit DDM das **Modell 4** entwickelt. Zusätzlich sind dabei der Regler und seine

Transferreaktion, die neu gebildeten Radikale und deren mögliche Wachstums- und Terminierungsreaktionen zu berücksichtigen. Alle Spezies des **Modells 4** und deren Definitionen sind in die folgende Tabelle 17 gelistet.

Tabelle 17: Die verwendeten Polymerspezies im kinetischen Modell (**Modell 4**) der radikalischen Polymerisation von I-PVDF-I (Makroinitiator) und Methylmethacrylat (Monomer) mit dem Regler DDM. ‚HP‘ steht für ‚Homopolymer‘, ‚DBI‘ für ‚Diblock‘, ‚MBI‘ für ‚Multiblock‘, ‚NP‘ für ‚Nebenprodukt‘ und ‚EP‘ für das ‚Endprodukt‘.

| Spezies | Definition | Art der Spezies |
|---------|---|--------------------------|
| IHA# | I-CH ₂ -PVDF* | Makroradikal (HP) |
| IFA# | I-CF ₂ -PVDF* | Makroradikal (HP) |
| IHAB# | I-CH ₂ -PVDF-PMMA* | Makroradikal (DBI) |
| IFAB# | I-CF ₂ -PVDF-PMMA* | Makroradikal (DBI) |
| IHMB# | I-CH ₂ -(PVDF-PMMA) _n -PMMA* | Makroradikal (DBI) |
| IFMB# | I-CF ₂ -(PVDF-PMMA) _n -PMMA* | Makroradikal (MBI) |
| §A# | PVDF* | Makroradikal (HP) |
| DDM# | DDM* | Aktive Radikal (Regler) |
| B# | PMMA* | Makroradikal (HP) |
| §AB# | PVDF-PMMA* | Makroradikal (DBI) |
| §MB# | PVDF-PMMA-(PVDF-PMMA) _n -PMMA* | Makroradikal (MBI) |
| IHAHI | I-CH ₂ -PVDF-CH ₂ -I | Makroinitiator (HP) |
| IFAFI | I-CF ₂ -PVDF-CF ₂ -I | Makroinitiator (HP) |
| IHAFI | I-CH ₂ -PVDF-CF ₂ -I | Makroinitiator (HP) |
| IHA§ | I-CH ₂ -PVDF | Makroinitiator (HP) |
| IFA§ | I-CF ₂ -PVDF | Makroinitiator (HP) |
| §A§ | PVDF | totes homopolymer (NP) |
| B§ | PMMA | totes homopolymer (NP) |
| §AB§ | PVDF- <i>b</i> -PMMA | Diblockcopolymer (EP) |
| IHAB§ | I-CH ₂ -PVDF-PMMA | Makroinitiator (DBI) |
| IFAB§ | I-CF ₂ -PVDF-PMMA | Makroinitiator (DBI) |
| IHMBHI | I-CH ₂ -(PVDF-PMMA) _n -CH ₂ -I | Makroinitiator (MBI) |
| IFMBHI | I-CF ₂ -(PVDF-PMMA) _n -CH ₂ -I | Makroinitiator (MBI) |
| IFMBFI | I-CF ₂ -(PVDF-PMMA) _n -CF ₂ -I | Makroinitiator (MBI) |
| IHMB§ | I-CH ₂ -(PVDF-PMMA) _n -PVDF-PMMA | Makroinitiator (MBI) |
| IFMB§ | I-CF ₂ -(PVDF-PMMA) _n -PVDF-PMMA | Makroinitiator (MBI) |
| §MB§ | PVDF- <i>b</i> -PMMA-(PVDF-PMMA) _n -PVDF- <i>b</i> -PMMA | Multiblockcopolymer (EP) |

Im Initiator-Zerfall werden entweder IHA# oder IFA# Makroradikale gebildet. Diese Spezies können dann die Polymerisation im B-Block initiieren. Dadurch werden IHAB# und IFAB# Makroradikale gebildet, die weiter wachsen, oder auch terminieren können. Aufgrund des vorhandenen Reglers (DDM) findet eine Transferreaktion statt. Durch diese Transferreaktion

können die Radikale der wachsenden Ketten (IHAB# und/oder IFAB#) auf den Regler übertragen werden. Dies führt dazu, dass es ein neues Radikal gebildet wird (DDM*), welches mit Monomer ‚B‘ eine neue Kette starten kann. Die wachsenden Ketten terminieren und es bilden sich IHAB§ oder IFAB§. Alternativ wird die wachsende Homopolymerkette PMMA (B#) gebildet, die durch die Anlagerung des Monomers weiter wächst. Das wachsende Homopolymer–PMMA (B#) kann ebenfalls mit allen vorhandenen Radikalen reagieren und terminieren. Durch die Terminierung von B# bildet sich das Homopolymer–PMMA (B§) als Nebenprodukt. Natürlich werden zusätzlich alle bereits im **Modell 2** dargestellten Wachstums- und Terminierungsreaktionen stattfinden (siehe Kapitel 4.5.2). Der Unterschied ist, dass mittels der Transferreaktion und der Radikalübertragung auf dem Regler mehr Blockcopolymerketten mit AB–Diblock Struktur synthetisiert werden und damit die Zusammensetzung des Produkts beeinflusst werden kann. Der Vorteil bei der Verwendung des Reglers ist die Bildung einheitlicherer Blockcopolymere. Nachteilig zu sehen ist jedoch die Bildung des PMMA–Homopolymers als Nebenprodukt, welches nur schwer vom Blockcopolymer getrennt werden kann.

Das **Modell 4** enthält insgesamt 159 Reaktionsschritte, siehe S. 138.

Es wurden zwei verschiedene Experimente mit einem I–PVDF–I Makroinitiator durchgeführt, der eine Funktionalität von 90% hat, davon gehörten 87% zur CH₂–I Endgruppe und 3% zur CF₂–I Endgruppe.

Es wurde jeweils mit gleicher Konzentration von Makroinitiator und Monomer gearbeitet und die Konzentration des Reglers variiert. In Tabelle 18 sind die Ansätze dieser Versuche gezeigt.

Tabelle 18: Eingesetzte Konzentrationen des Reglers, Monomers und Makroinitiators in Versuch 40 und 41.

| Versuchsname | C MMA mol·L ⁻¹ | CI -PVDF-I mol·L ⁻¹ | C DDM mol·L ⁻¹ |
|--------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| 40 | 3.1 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | $1.0 \cdot 10^{-3}$ |
| 41 | 3.1 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | $1.7 \cdot 10^{-2}$ |

Das im Experiment 40 hergestellte Blockcopolymer hatte eine mittlere Molmasse $M_n = 53800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es wurde im Experiment MMA–Umsatz von 41% bestimmt. Der Umsatz aus der Simulation liegt bei 39%. Das Verhältnis von Diblock zu Multiblockcopolymere

$c_{\text{AB}}/c_{\text{MB}}$ laut der Simulation liegt für Experiment 40 bei 3.4. Der berechnete Anteil des Homopolymers MMA war 8.4%.

Die folgende Abbildung 53 illustriert die Konzentration der wesentlichen Polymerspezies, die als Endprodukt vorliegen, als Funktion der Zeit. Die AB Diblockcopolymere mit $c = 1.51 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sind das Hauptprodukt neben den Blockcopolymeren mit Tri- und Multistrukturen, welche eine Konzentration von $c = 4.43 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ haben (mit einer mittleren Anzahl der Verknüpfungen von 2.4). Als weitere Nebenprodukte liegen Homopolymer PMMA (B) und PVDF vor, deren Konzentration ist kleiner als $3.20 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

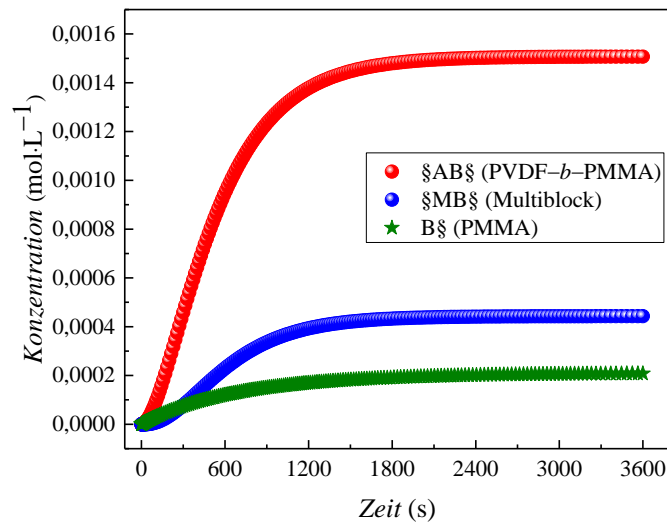


Abbildung 53: Modellierter Konzentrations–Zeit–Verlauf der Blockcopolymere im Versuch 40.

In Experiment 41 wurde die Konzentration des Reglers so erhöht, dass bereits die Konzentration der ABA–Triblockcopolymere vernachlässigbar klein wurde. Das Polymer hatte eine mittlere Molmasse M_n von $32200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Im Experiment wurde ein Umsatz MMA von 42.5% und mittels des **Modells 4** ein Umsatz von 40% ermittelt. In diesem Experiment sollte laut Simulation ein Blockcopolymer mit ausschließlich AB–Diblock Struktur hergestellt werden.

Die Simulation sagt in diesem Experiment voraus, dass 63% Homopolymer–PMMA als Nebenprodukt entstehen. Zu betrachten ist, dass beim Experiment 41 in Vergleich zum Experiment 40, eine 17–mal höhere Konzentration von DDM eingesetzt wurde. Durch die Radikalübertragung, die aufgrund vom DDM stattfindet, werden die Blockcopolymerketten

deaktiviert und das Kettenwachstum beendet. Dadurch bildet sich Blockcopolymer mit AB–Diblock–Struktur und Homopolymer–PMMA. Abhängig von der Konzentration des Reglers, wurde beim Experiment 41 der Anteil der AB–Diblockcopolymere erhöht. Zudem entsteht mehr Homopolymer–PMMA als Nebenprodukt. Es wurde ebenfalls mit verschiedenen Lösungsmitteln versucht das Homopolymer PMMA von der Blockcopolymere zu trennen. Der Trennungsprozess war leider erfolglos. Eine vollständige Trennung des Blockcopolymers vom Homopolymer PMMA war nicht möglich.

Die folgende Abbildung 54 illustriert die Konzentration der polymeren Spezies, die als Endprodukt vorliegen, als Funktion der Zeit. Die §AB§ Diblockcopolymere zeigen ein Konzentration von $c = 2.27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die Blockcopolymere mit Tri– und Multistrukturen, zeigen eine Konzentration von $c = 1.53 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (mit einer mittlere Anzahl der Verknüpfungen von 2.07), welche in Vergleich zur Konzentration von §AB§ Diblockcopolymere vernachlässigt werden kann. Die Konzentration des Homopolymer–PMMA beträgt $c = 4.56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und ist somit höher als die Konzentration der Blockcopolymere mit §AB§ Struktur. Dies ist ein großer Nachteil, da die Reinheit des Produkts stark beeinflusst wird.

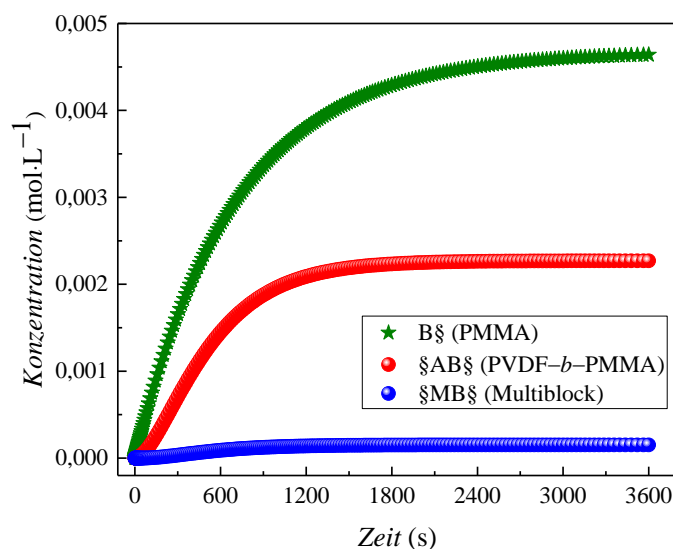


Abbildung 54: Konzentrationsvergleich der verschiedene Produkts Spezies aus dem Versuch 41.

Die Molmassenverteilungen und die Eluationskurven der Polymere aus dem Versuch 40 und 41 sind in Abbildung 55 dargestellt. Die mittleren Molmassen der Polymere sind, wie erwartet,

in Vergleich zu deren Ausgangsmaterial gestiegen, welches eine erfolgreiche Kettenverlängerung bestätigt. Es kann auch beobachtet werden, dass mit steigender Konzentration des Reglers die mittlere Molmasse des Polymers sinkt. Hier sollte berücksichtigt werden, dass Homopolymer PMMA, das als Nebenprodukt synthetisiert wurde und nicht vom Hauptprodukt getrennt werden konnte. Dieses kann bei der GPC-Analyse nicht vom Blockcopolymer unterschieden werden. Daher ist zu vermuten, dass ohne das Nebenprodukt schmalere MMV erhalten werden können. Durch Transferreaktion wurden kürzere Ketten mit einheitlicher Struktur (mehr AB-Diblock) synthetisiert.

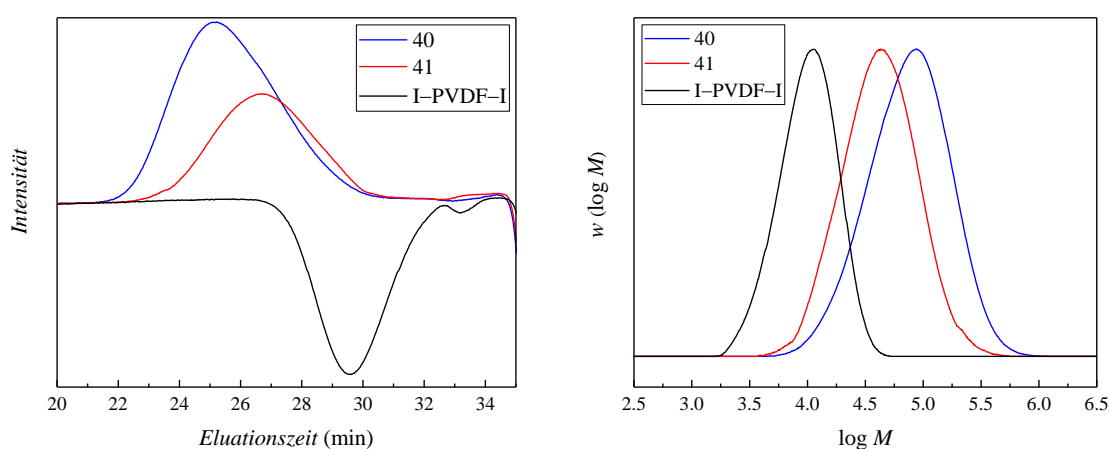


Abbildung 55: Die Elutionskurven (links) und Molmassenverteilungen (rechts) der Synthese von Blockcopolymer ausgehend von I-PVDF-I mit Regler.

4.5.7 Zusammenfassung

Vier kinetische Modelle zur Beschreibung der Synthese der Blockcopolymere mit MMA ausgehend von I-PVDF-I bzw. PVDF-I als Makroinitiator wurden aufgestellt und mit dem Programm PREDICI simuliert. Parallel dazu wurden gezielt Experimente geplant und durchgeführt. Die kinetischen Koeffizienten, die für die Modellierung notwendig sind, sind Literatur bekannt^[152–155]. Lediglich der Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls (k_i) für PVDF-I (oder I-PVDF-I) ist nicht bekannt.

Wie vorher beschrieben wurde, kann das PVDF zwei unterschiedliche Endgruppen mit unterschiedlichen Reaktivitäten besitzen. Es wurde durch mehrere Experimente nachgewiesen, dass die Art der Iod-Endgruppen den Umsatz bei der Blockcopolymerisation beeinflusst.

Aufgrund dieser Kenntnisse, wurden die Endgruppen des PVDF als zwei Initiator-Spezies in den Modellen definiert. Es wurde das experimentell ermittelte Konzentration-Zeit-Profil des Makroinitiators, durch die Anpassung von k_i in der Simulation, mit den simulierten Werten zur Deckung gebracht. Da der MMA-Umsatz nur durch die initiiierenden Radikale (PVDF*) beeinflusst wird, war es möglich, die Initiator-Effektivität f mit den Umsatz-Zeit-Kurven zu bestimmen.

Mit den umfassenden Informationen aus den Experimenten wurden die folgenden Koeffizienten mit Hilfe der Simulation erfolgreich ermittelt (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Initiatorzerfallkoeffizienten und Effektivität des PVDF-I (oder I-PVDF-I) Makroinitiators.

| $k_i(\text{CH}_2\text{I})$ s^{-1} | $f(\text{CH}_2\text{I})$ | $k_i(\text{CF}_2\text{I})$ s^{-1} | $f(\text{CF}_2\text{I})$ |
|---|--------------------------|---|--------------------------|
| $2.7 \cdot 10^{-3}$ | 0.67 | $7.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.86 |

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Mechanismus der Synthese von PMMA-Blockcopolymere ausgehend von I-PVDF-I komplexer ist als ausgehend von PVDF-I. Daher war es notwendig zwei Modelle zu entwickeln. Beide Modelle zeigen bei der experimentellen Validierung zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen sehr gute Übereinstimmung.

Des Weiteren war es möglich mit Hilfe der kinetischen Modelle die Zusammensetzung der entstehenden Blockcopolymere zu bilanzieren. Die Blockcopolymere können AB-Diblock, ABA-Triblock bzw. Multiblock Strukturen aufweisen. Bevorzugt sollten Blockcopolymere mit AB-Diblock hergestellt werden um die Phasenseparation zu untersuchen und ein einheitliches Produkt zu erhalten. Für diesen Zweck wurde Dodecylmercaptan (DDM) als Regler in der Reaktion eingesetzt. Aufgrund der Radikalübertragung mit dem Regler können die Polymerketten mit AB-Diblock Struktur deaktiviert werden, bevor sich durch Terminierungsreaktionen ABA bzw. Multiblock Strukturen bilden.

Nachteilig bei der Verwendung eines Reglers ist jedoch das vermehrte Auftreten von PMMA-Homopolymers, welches bisher nicht vollständig vom Blockcopolymer abgetrennt werden konnte.

5. Zusammenfassung

Ausgehend vom Makroinitiator mit einer (PVDF-I) bzw. zwei Iod-Endgruppen (I-PVDF-I), wurde die Synthese der Blockcopolymeren von verschiedenen Monomeren, wie Methylmethacrylat, Styrol und Butylacrylat untersucht. Der Makroinitiator kann mittels Iod-Transfer-Polymerisation (ITP) hergestellt werden. Das Iod-funktionalisierte PVDF besitzt zwei verschiedene Iod-Endgruppen mit unterschiedlichen Reaktivitäten: Während die $\text{CH}_2\text{-I}$ -Endgruppe sehr unreaktiv ist, kann die $\text{CF}_2\text{-I}$ -Endgruppe thermisch aktiviert werden. Eine Möglichkeit der vollständigen Aktivierung beider Iod-Endgruppen des PVDF kann unter UV-Strahlung in Gegenwart von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ erfolgen. $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikale, die aufgrund der UV-Strahlung entstehen, abstrahieren Iod von beiden PVDF-I-Endgruppen. Die resultierenden PVDF-Makroradikale initiieren die radikalische Polymerisation von weiteren Monomeren wie MMA, Styrol oder Butylacrylat. Weiter wurde die Kristallstruktur der synthetisierten Blockcopolymeren untersucht. Alternativ sollte PMMA als zweiter Block im Blockcopolymer, ebenfalls die Ausbildung der piezoelektrisch aktiven β -Phase des PVDF begünstigen. FT-IR und XRD zeigten, dass sich die Kristallstruktur von nahezu komplett α -Phase zu überwiegend β -Phase ändert. Über einen weiteren Bereich der Variation der Blocklängenverhältnisse $n_{\text{MMA}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.05 bis 3 wird eine β -Phasenkristallinität beobachtet. Für Verhältnisse von 0.11 bis 2 wurde eine reine β -Phase nachgewiesen. Auch die Intensität des charakteristischen β -Phasen Peaks im FT-IR ist proportional zum Blockverhältnis und nimmt mit einem zunehmendem Gehalt von PMMA ab, da die Gesamtkristallinität sinkt. Der Einfluss der Nachbearbeitung auf die Kristallstruktur der Blockcopolymeren durch Schmelzen oder Lösen und nochmaligem Ausfällen wurde ebenfalls mittels FT-IR untersucht, wobei nach dem Umfällen eine vernachlässigbare Änderung der Struktur der Polymere beobachtet wurde. Nach dem Schmelzen wurde hingegen in den meisten Fällen, zusätzlich zu den β -Phase Peaks, einige charakteristische γ -Phasen Peaks identifiziert. Für PVDF-PS-Blockcopolymeren mit $n_{\text{S}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.01 bis 2 wurden die charakteristischen IR-Peaks gefunden, die dem β -Phasenmaterial zugeordnet wurden. Bei einem Blocklängenverhältnis $n_{\text{S}}/n_{\text{VDF}}$ von 0.01 bis 0.6 wurden nur die für die β -Phase charakteristischen IR-Peaks beobachtet. Die β -Phase wurde mittels DSC und XRD bestätigt. Nach dem Schmelzen traten aber in den meisten Fällen zusätzlich zu den β -Phasen Peaks charakteristische γ -Phasen Peaks auf. Es wurden PVDF-PBA-Blockcopolymeren mit einem Blocklängenverhältnis von mindestens $n_{\text{BA}}/n_{\text{VDF}} = 0.2$ bis maximal 4 synthetisiert. Laut FT-IR Analyse zeigten alle Blockcopolymeren die

charakteristischen β -Phasen Peaks, wobei einige der charakteristischen γ -Phase Peaks als Schulter zusätzlich auftraten. Die α -Phase des PVDF war nicht vorhanden. In der DSC tritt ein Schmelzpeak bei ca. 170 °C auf, der charakteristisch für die β - und/oder α -Phase ist ^[13] und unterhalb des Schmelzpeaks der γ -Phase liegt. Da mittels der Ergebnisse aus den XRD Messungen jedoch das Vorliegen der α - und/oder γ -Phase des PVDF ausgeschlossen werden konnte, musste definitiv die β -Phase vorliegen. Die Blockcopolymere mit einem Volumenanteil des PBA zwischen 0.4–0.7 haben somit definitiv eine reine β -Kristallstruktur gezeigt, welche vermutlich wie bei den PVDF-PMMA-Blockcopolymeren, durch die Bildung einer laminaren Struktur begünstigt wurde.

Weiter wurden zur Beschreibung der Synthese der Blockcopolymere mit MMA ausgehend von I-PVDF-I bzw. PVDF-I als Makroinitiator vier kinetische Modelle aufgestellt und mit dem Programm PREDICI simuliert. Parallel dazu wurden gezielt Experimente geplant und durchgeführt, um diese Modelle zu parametrisieren und verifizieren. In dieser Arbeit wurden der Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls (k_i) und die Initiatoreffektivität für die Makroinitiatoren PVDF-I und I-PVDF-I ermittelt. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität wurden die $\text{CH}_2\text{-I}$ und $\text{CF}_2\text{-I}$ Endgruppen des PVDF als zwei Initiator-Spezies in den Modellen definiert. Aus den experimentell ermittelten Konzentrations-Zeit-Profilen der Makroinitiatoren, wurde k_i bestimmt. Da der MMA-Umsatz nur durch die initiiierenden Radikale (PVDF*) gesteuert wird, konnte zusätzlich die Initiator-Effektivität f aus den Umsatz-Zeit-Kurven des MMA bestimmt werden. Die Modelle zeigen sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen. Des Weiteren wurde mit Hilfe der kinetischen Modelle die Zusammensetzung der entstehenden Blockcopolymere bilanziert. Die Blockcopolymere können AB-Diblock, ABA-Triblock bzw. Multiblock Strukturen aufweisen. Durch den Einsatz eines Transferreagenz (hier DDM) wird bevorzugt das Diblockcopolymer erhalten allerdings entsteht signifikante Mengen an PMMA Homopolymer.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Herstellung der β -Kristallstruktur von PVDF durch die Synthese von Blockcopolymeren mit MMA, Styrol und BA erfolgreich durchgeführt werden konnte. Ausgehend von experimentellen Untersuchungen zur Kinetik der Synthese von Blockcopolymeren mit MMA wurden kinetische Modelle aufgestellt und verifiziert, die ein weiteres Verständnis für die Blockstruktur der Produkte ermöglichen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] B. Ameduri, Chem. Rev., vol. 109, pp. 6632–6686, **2009**.
- [2] J. S. Humphrey and R. Amin-Sanayei, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., **2001**.
- [3] J. Scheirs, Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications. Chichester, Wiley, **1997**.
- [4] S. Beuermann and M. Imran-ul-Haq, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., vol. 45, pp. 5626–5635, **2007**.
- [5] F. J. Lu and S. L. Hsu, Macromolecules, vol. 19, pp. 326–329, **1986**.
- [6] H. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 8, pp. 975–976, **1969**.
- [7] J. G. Bergman, J. H. McFee and G. R. Crane, Appl. Phys. Lett., vol. 18, pp. 203–205, **1971**.
- [8] K. Nakamura and Y. Wada, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., vol. 9, pp. 161–173, **1971**.
- [9] A. J. Lovinger, Macromolecules, vol. 14, pp. 225–227, **1981**.
- [10] R. G. Kepler, Physics and Applications, Nalwa, H.S., Ed., CRC Press: New York, USA, p. 183, **1995**.
- [11] R. Hasegawa, M. Kobayashi and H. Tadokoro, Polym. J., vol. 3, pp. 591–599, **1972**.
- [12] A. Lovinger and D. Reed, Macromolecules, vol. 13, pp. 989–994, **1980**.
- [13] P. Martins, A. C. Lopes and S. Lanceros-Mendez, Prog. Polym. Sci., vol. 39, pp. 683–706, **2014**.
- [14] E. Fukada, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, vol. 47, pp. 1277–1290, **2000**.
- [15] F. Bauer, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 17, pp. 1106–1112, **2010**.
- [16] B. Améduri, B. Boutevin and G. Kostov, Prog. Polym. Sci., vol. 26, pp. 105–187, **2001**.
- [17] A. Van Cleeff, Modern Fluoropolymers, J. Scheirs Ed., Wiley, New York, pp. 597–614,

1997.

- [18] T. A. Ford, "US Patent 2,468,054 (assigned to DuPont)", **1948**.
- [19] D. A. Seiler, *Modern Fluoropolymers*, J. Scheirs Ed., Wiley, New York, pp. 487–506, **1997**.
- [20] J. E. Dohany and J. S. Humphrey, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges Eds., John Wiley & Sons, Inc., pp. 532–548, **1989**.
- [21] M. Hauptschein, U.S. Pat. 3,193,539 to Pennsalt Chemicals Corp., C.A., vol. 63, p. 13443c, **1965**.
- [22] Daikin Kogyo Co., Br. Pat. 1,179,078, C.A., vol. 72, p. 56095p, **1970**.
- [23] G. H. McCain, J. R. Semanack and J. J. Dietrich, Fr. Pat. 1,530,119 to Diamond Alkali Co., C.A., vol. 71, p. 3923e, **1969**.
- [24] Kali-Chemie A. G., Br. Pat. 1,057,088, C.A., vol. 66, p. 66041h, **1967**.
- [25] H. Iserson, U.S. Pat. 3,245,971 to Pennsalt Chemicals Corp., C.A., vol. 64, p. 19822a, **1966**.
- [26] R. Timmerman, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 6, pp. 456–460, **1962**.
- [27] Kureha Chemical Industry Co., Fr. Pat. 1, 419, 741, C.A., vol. 65, p. 9049b, **1966**.
- [28] S. Beuermann and M. Imran-ul-haq, *Macromol. Symp.*, vol. 259, pp. 210–217, **2007**..
- [29] E. Möller and S. Beuermann, *Macromol. React. Eng.*, vol. 5, pp. 8–21, **2011**.
- [30] S. Rastogi and L. Kurelec, *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 5121–5138, **2000**.
- [31] C. E. Carraher, *J. Chem. Educ.*, vol. 61, p. A209, **1984**.
- [32] M. A. Bachmann and J. B. Lando, *Macromolecules*, vol. 14, pp. 40–46, **1981**.
- [33] B. J. Jungnickel, *Physics and Applications*, H. S. Nalwa Ed., New York, p. 183, **1995**.
- [34] E. Freire, O. Bianchi, J. N. Martins, E. E. C. Monteiro and M. M. C. Forte, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, pp. 2674–2681, **2012**.
- [35] S. Wolff, F. Jirasek, S. Beuermann and M. Türk, *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 66644–66649,

2015

- [36] Y. Koseki, K. Aimi and S. Ando, *Polym. J.*, vol. 4476, pp. 757–763, **2012**.
- [37] D. R. Paul and J. O. Altamirano, *Adv. Chem. Ser.*, vol. 142, pp. 371–385, **1975**..
- [38] J. S. Noland, N. N. C. Hsu, R. Saxon and J. M. Schmitt, *Adv. Chem. Ser.*, vol. 99, pp. 15–28, **1971**.
- [39] S. Yano, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.*, vol. 8, pp. 1057–1072, **1970**.
- [40] R. Vukićević and S. Beuermann, *Macromolecules*, vol. 44, pp. 2597–2603, **2011**.
- [41] D. R. Dillon, K. K. Tenneti, C. Y. Li, F. K. Ko, I. Sics and B. S. Hsiao, *Polymers (Basel)*., vol. 47, **2006**.
- [42] M. M. Nasef, H. Saidi and K. Z. M. Dahlan, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, pp. 85–92, **2002**.
- [43] M. Kobayashi, K. Tashiro and H. Tadokoro, *Macromolecules*, vol. 8, pp. 158–171, **1975**.
- [44] A. L. Moore and J. G. Drobný, *Fluoroelastomers Handbook, The Definitive User's Guide and Data Book*, *Plastics Design Library*, William Andrew Publishing, Norwich, New York, **2005**.
- [45] J. S. Humphrey and R. Amin-Sanayei, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Mark, H. F. Ed., 3rd ed., Wiley, New York, pp. 510–533, **2004**..
- [46] C. Tournut and D. Wolff, *Chem. Abstr.* (119:96780), p. 46, **1992**.
- [47] A. L. Logothetis, *Prog. Polym. Sc.*, vol. 14, p. 251, **1989**.
- [48] M. M. Lynn and A. T. Worm, “*Rapra Review Reports, Report 32*”, Shrewsbury, pp. 1–27, **1995**.
- [49] S. V. Sokolov and I. G. Kolokol'tseva, *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 38, p. 225, **1996** (translated from *Vysokomol. Soedin*, 38, 400, 1996).
- [50] A. Van Cleeff, *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, vol. 39, p. 196, **1986**.
- [51] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Köln: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [52] T. P. Davis and K. Matyjaszewski, Eds., *Handbook of Radical Polymerization*. Hoboken,

NJ, USA: John Wiley & Sons, **2002**.

- [53] R. P. Quirk and B. Lee, *Polym. Int.*, vol. 27, p. 359, **1992**..
- [54] K. Matyjaszewski and A. H. E. Mueller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, vol. 38, p. 6, **1997**.
- [55] B. Ivan, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, vol. 41(2), p. 6a, **2000**.
- [56] T. R. Darling et al., *J. Polym. Sci., Part: A Polym. Chem.*, vol. 38, p. 1706, **2000**.
- [57] T. Otsu and M. Yoshida, *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 3, p. 127, **1982**.
- [58] E. Niki, Y. Kamiya, and N. Ohta, *Bull. Chem. Soc.*, vol. 42, p. 3220, **1969**.
- [59] E. Trommsdorff, H. Köhle, and P. Lagally, *Makromol. Chem.*, vol. 1, p. 169, **1948**.
- [60] R. G. W. Norrish and R. R. Smith, *Nature*, vol. 150, p. 336, **1942**.
- [61] J. N. Cardenas and K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, vol. 14, p. 883, **1976**.
- [62] C. Barner-Kowollik *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, p. 605, **2005**.
- [63] P. Nesvadba, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
- [64] D. F. Grishin and I. D. Grishin, *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 84, pp. 2021–2028, **2011**.
- [65] C. J. Hawker, A. W. Bosman and E. Harth, *Chem. Rev.*, vol. 101, p. 3661, **2001**.
- [66] K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.*, vol. 101, p. 2921, **2001**.
- [67] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Macromolecules*, vol. 32, p. 2071, **1999**.
- [68] M. Guerre, J. Schmidt, Y. Talmon, B. Améduri and V. Ladmiral, *Polym. Chem.*, vol. 8, pp. 1125–1128, **2017**.
- [69] M. Guerre et al., *ACS Macro Lett.*, vol. 6, pp. 393–398, **2017**.
- [70] D. Valade, C. Boyer, B. Ameduri and B. Boutevin, *Macromolecules*, vol. 39, pp. 8639–8651, **2006**.
- [71] B. Boutevin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 38, pp. 3235–3243, **2000**.

- [72] G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes and B. Boutevin, *Chem. Rev.*, vol. 106, pp. 3936–3962, **2006**.
- [73] C. Boyer, D. Valade, L. Sauguet, B. Ameduri and B. Boutevin, *Macromolecules*, vol. 38, pp. 10353–10362, **2005**.
- [74] C. Boyer, D. Valade, P. Lacroix-Desmazes, B. Ameduri and B. Boutevin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 44, pp. 5763–5777, **2006**.
- [75] M. Oka and M. Tatemoto Ed., *Contemporary Topics in Polymer Science*, Plenum Press, New York, vol. 4, p. 763, **1984**.
- [76] L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht: Springer Netherlands, **2014**.
- [77] M. Guerre, S. M. W. Rahaman, B. Améduri, R. Poli and V. Ladmiraal, *Macromolecules*, vol. 49, pp. 5386–5396, **2016**.
- [78] J. Chiefari et al., *Macromolecules*, vol. 36, p. 2273, **2003**.
- [79] E. Girard, J. D. Marty, B. Ameduri and M. Destarac, *ACS Macro Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 270–274, **2012**.
- [80] M. Guerre, B. Campagne, O. Gimello, K. Parra, B. Ameduri and V. Ladmiraal, *Macromolecules*, vol. 48, pp. 7810–7822, **2015**.
- [81] M. Guerre et al., *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 217, pp. 2275–2285, **2016**.
- [82] M. J. Monteiro, M. M. Adamy, B. J. Leeuwen, A. M. van Herk and M. Destarac, *Macromolecules*, vol. 38, pp. 1538–1541, **2005**.
- [83] B. Ameduri and B. Bernard, *Well-architected Fluoropolymers*, Elsevier Science, **2004**.
- [84] J. M. Tedder and J. C. Walton, *Adv. Free Radical Chem.*, vol. 6, pp. 155–184, **1980**.
- [85] J. Fossey, D. Lefort and J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., **1995**.
- [86] W. Dolbier, *Top. Curr. Chem.*, vol. 192, pp. 97–164, **1997**.
- [87] J. Guiot, B. Ameduri and B. Boutevin, *Macromolecules*, vol. 35, pp. 8694–8707, **2002**.
- [88] G. C. Apsey, R. D. Chambers, M. J. Salisbury and G. Moggi, *J. Fluorine Chem.*, vol. 40, pp. 261–282, **1988**.

- [89] S. Russo, K. Behari, S. Cheng, M. Pianca, E. Barchiesi and G. Moggi, *Polymer*, vol. 34, pp. 4777–4788, **1993**.
- [90] M. Duc, B. Ameduri, B. Boutevin, M. Kharroubi and J. M. Sage, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 199, pp. 1271–1288, **1998**.
- [91] M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposto and S. Radice, *J. Fluorine Chem.*, vol. 95, pp. 71–84, **1999**.
- [92] M. Duc, B. Boutevin and B. Ameduri, *J. Fluorine Chem.*, vol. 112, pp. 3–12, **2001**.
- [93] Z. Abisheva, *Synthese und Charakterisierung der Homo- und Copolymere von Vinylidenfluorid aus Iod-kontrollierter radikalischer Polymerisation in überkritischem Kohlenstoffdioxid*, Technische Universität Clausthal, **2014**.
- [94] P. G. Jessop and W. Leitner, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. 1–36, **2007**.
- [95] W. Leitner, *Chemie unserer Zeit*, vol. 37, pp. 32–38, **2003**.
- [96] M. Hagiwara, H. Mitsui, S. Machi and T. Kagiya, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, vol. 6, pp. 603–608, **1968**.
- [97] M. Hagiwara, H. Mitsui, S. Machi and T. Kagiya, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, vol. 6, pp. 609–621, **1968**.
- [98] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer and A. Wahl, *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 20, pp. 26–32, **1999**.
- [99] P. A. Charpentier, J. M. DeSimone and G. W. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, pp. 4588–4596, **2000**.
- [100] J. P. DeYoung, T. J. Romack and J. M. DeSimone, *Fluoropolymers 1: Synthesis*, H. G., C. P.E., J. K. and D. T. Eds., Boston: Springer, pp. 191–205, **2002**.
- [101] F. Brandl and S. Beuermann, *Chem. Ing. Tech.*, vol. 90, pp. 1–9, **2018**.
- [102] V. Abetz Ed., *Block Copolymers II*, vol. 190. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, **2005**.
- [103] M. D. Lechner, K. Gehrke and E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*. Berlin, Heidelberg: Springer, **2014**.
- [104] M. Lazzari, G. Liu and S. Lecommandoux Eds., *Block Copolymers in Nanoscience*.

Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.

- [105] I. Hamley, *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.
- [106] B. Dewangan and R. N. Jagtap, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, pp. 1147–1152, **2006**.
- [107] S. Förster and T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, pp. 689–714, **2002**.
- [108] J. P. Kennedy, S. Midha and A. Gadkari, *J. Macromol. Sci. Chem.*, vol. A28, p. 209, **1991**.
- [109] J. P. Kennedy and G. C. Richard, *Macromolecules*, vol. 26, pp. 567–571, **1993**.
- [110] H. Bader, H. Ringsdorf and B. Schmidt, *Angew. Makromol. Chemie*, vol. 123, pp. 457–485, **1984**..
- [111] M.K. Pratten, J. B. Lloyd, G. Hurpel and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, vol. 186, p. 725, **1985**.
- [112] K. Matyjaszewski and A. H. E. Müller Eds., *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**.
- [113] H. G. Elias, *Makromoleküle: Struktur und Synthesen*. Wiley-VCH Verlag, **1999**.
- [114] C. Tsitsilianis, *Controlled and Living Polymerizations*, A. H. E. Müller and K. Matyjaszewski Eds., Wiley-VCH, p. 445, **2010**.
- [115] A. D. Asandei, *Chem. Rev.*, vol. 116, pp. 2244–2274, **2016**.
- [116] A. D. Asandei, C. P. Simpson, O. Adebolu and Y. Chen, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, vol. 52, pp. 728–729, **2011**.
- [117] R. Vukićević, U. Schwadtke, S. Schmücker, P. Schäfer, D. Kuckling and S. Beuermann, *Polym. Chem.*, vol. 3, pp. 409–414, **2012**.
- [118] A. D. Asandei, O. I. Adebolu and C. P. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 6080–6083, **2012**.
- [119] G. J. Rowlands, *Tetrahedron*, vol. 65, pp. 8603–8655, **2009**.
- [120] J. L. Goodman, K. S. Peters and V. Vaida, *Organometallics*, vol. 5, pp. 815–816, **1986**.
- [121] M. Sarakha and G. Ferraudi, *Inorg. Chem.*, vol. 38, pp. 4605–4607, **1999**.

- [122] J. L. Hughey, C. P. Anderson and T. J. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, vol. 125, pp. C49–C52, **1977**.
- [123] K. Koumura, K. Satoh and M. Kamigaito, *Macromolecules*, vol. 41, pp. 7359–7367, **2008**.
- [124] K. Koumura, K. Satoh and M. Kamigaito, *Macromolecules*, vol. 42, pp. 2497–2504, **2009**.
- [125] O. F. Olaj and I. Bitai, *Angew. Makromol. Chem.*, vol. 155, pp. 177–190, **1987**.
- [126] O. F. Olaj and I. Schnöll-Bitai, *Eur. Polym. J.*, vol. 25, pp. 635–641, **1989**.
- [127] M. Buback et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 30, pp. 851–863, **1992**.
- [128] R. Siegmann, M. Drache and S. Beuermann, *Macromolecules*, vol. 46, pp. 9507–9514, **2013**.
- [129] M. Wulkow, *Macromol. React. Eng.*, vol. 2, pp. 461–494, **2008**.
- [130] M. Wulkow, *Macromol. Theory Simul.*, vol. 5, pp. 393–416, **1996**.
- [131] M. Buback and C. Hinton, *High pressure Techniques in Chemistry and Physics*, W. B. Holzapfel and N. S. Isaacs Eds., Oxford University Press, pp. 151–186, **1997**.
- [132] R. Siegmann, *Kinetik der Homo- und Copolymerisation fluorierter Olefine in überkritischem Kohlendioxid*, Technischen Universität Clausthal, **2013**.
- [133] L. Nick, A. Kindermann and J. Fuhrmann, *Colloid. Polym. Sci.*, vol. 272, pp. 367–371, **1994**.
- [134] J. Balagué, B. Améduri, B. Boutevin and G. Caporiccio, *J. Fluorine Chem.*, vol. 102, pp. 253–268, **2000**.
- [135] A. D. Asandei, O. I. Adebolu and C. P. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 6080–6083, **2012**.
- [136] L. Z. Vilenchik, S. Rubinsztajn, M. Zeldin and W. K. Fife, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 29, pp. 1137–1140, **1991**.
- [137] R. Siegmann, A. Jeličić and S. Beuermann, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 211, pp. 546–562, **2010**.

- [138] G. Luttringer and G. Weill, *Polymer*, vol. 32, pp. 877–883, **1991**.
- [139] G. Strobl, *Eur. Phys. J. E*, vol. 3, pp. 165–183, **2000**.
- [140] B. J. Schmitt, *Angew. Chem.*, vol. 91, pp. 286–309, **1979**.
- [141] H. Kakutani, *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.*, vol. 8, pp. 1177–1186, **1970**.
- [142] N. Chaukura, W. Gwenzi, T. Bunhu, D. T. Ruziwa and I. Pumure, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 107, pp. 157–165, **2016**.
- [143] F. R. Mayo, R. A. Gregg and M. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, p. 1691, **1951**.
- [144] B. Baysal and A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, vol. 8, p. 529, **1952**.
- [145] L. G. D. Hawke, M. Ahmadi, H. Goldansaz and E. van Ruymbeke, *J. Rheol.*, vol. 60, pp. 297–310, **2016**.
- [146] J. Cui, K. Kratz, B. Hiebl, F. Jung and A. Lendlein, *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, pp. 126–132, **2011**.
- [147] M. Benaglia, A. Alberti, L. Giorgini, F. Magnoni and S. Tozzi, *Polym. Chem.*, vol. 4, pp. 124–132, **2013**.
- [148] Q. L. Li, W. X. Gu, H. Gao and Y. W. Yang, *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 13201–13215, **2014**.
- [149] J. N. Marhefka, P. J. Marascalco, T. M. Chapman, A. J. Russell and M. V. Kameneva, *Biomacromolecules*, vol. 7, pp. 1597–1603, **2006**.
- [150] J. Reiter, J. Michálek, J. Vondrák, D. Chmelíková, M. Přádný and Z. Mička, *J. Power Sources*, vol. 158, pp. 509–517, **2006**.
- [151] M. Manju, M. K. Veeraiah, S. Prasannakumar, N. M. Made Gowda and B. S. Sherigara, *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 2, pp. 22–27, **2012**.
- [152] M. Buback et al., *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 198, p. 1545, **1997**.
- [153] M. Buback, F. Günzler, G. T. Russell and P. Vana, *Macromolecules*, vol. 42, pp. 652–662, **2009**.
- [154] D. R. Taylor, K. Y. van Berkel, M. M. Alghamdi and G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 211, pp. 563–579, **2010**.

- [155] R. A. Hutchinson, D. A. Paquet and J. H. McMinn, *Macromolecules*, vol. 28, pp. 5655–5663, **1995**.

7. Anhang

7.1 Übersicht der Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der synthetisierten Polymere

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften aller Proben.

Tabelle 20 zeigt die Reaktionsbedingungen der Makroinitiatoren, die in scCO₂ hergestellt wurden. Weitere Informationen über die Eigenschaften dieser Polymere sind in Kapitel 3.4.1 diskutiert.

Tabelle 20: Reaktionsbedingungen der in scCO₂ hergestellten Makroinitiatoren.

| Probe | n_{DTBP} (mol) | $n_{\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}}$ (mol) | Stoffmengenanteil VDF | Stoffmengenanteil CO ₂ |
|-------|-------------------------|---|--------------------------|--------------------------------------|
| NG53 | 0.0123 | 0.0308 | 0.25 | 0.75 |
| NG56 | 0.0051 | 0.0045 | 0.27 | 0.73 |
| NG57 | 0.0051 | 0.0022 | 0.27 | 0.73 |

Tabellen 22 bis 33 zeigen eine Übersicht aller synthetisierter Blockcopolymere und deren Eigenschaften. In diesen Tabellen beschreibt $n_{\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}}/n_{\text{PVDF}}$ das Stoffmengenverhältnis zwischen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und PVDF-Endgruppe und $c_{\text{PVDF}}/c_{\text{MMA}}$ zeigt das Konzentrationsverhältnis des eingesetzten PVDFs und des Monomers. U ist der Umsatz und **LM** das Lösungsmittel.

Tabelle 21: Übersicht der Reaktionsbedingungen von synthetisierten Blockcopolymeren von MMA ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I.

| Makro-initiator | Probe | t (h) | T (°C) | LM | $c_{\text{PVDF}}/c_{\text{MMA}}$ | $n_{\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}}/n_{\text{PVDF}}$ | M_{P} (g·mol ⁻¹) | \bar{D} | U (%) |
|-----------------|-------|------------|-------------|--------|----------------------------------|---|--|-----------|------------|
| NG53 | ngp6 | 5 | 40 | Aceton | $4.00 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 38587 | 3.2 | 36 |
| | ngp8 | 5 | 40 | Aceton | $1.20 \cdot 10^{-2}$ | 2.0 | 4333 | 1.2 | 33 |
| | ngp10 | 5 | 90 | DMAc | $6.00 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 25335 | 1.6 | 49 |
| | ngp11 | 3 | 90 | DMAc | $6.00 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 25333 | 1.5 | 54 |
| | ngp13 | 1 | 90 | DMAc | $6.00 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 25337 | 1.6 | 50 |
| NG56 | ngp17 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 48352 | 1.6 | 20 |
| | ngp18 | 3 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 47024 | 1.6 | 20 |
| | ngp19 | 5 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 48678 | 3.2 | 21 |
| | ngp21 | 5 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 45546 | 2.3 | 23 |
| | ngp22 | 1 | 90 | DMAc | $7.24 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 44947 | 1.7 | 17 |
| | ngp23 | 1 | 90 | DMAc | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 42720 | 1.6 | 15 |
| | ngp24 | 1 | 90 | DMAc | $4.34 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 50772 | 3.2 | 13 |

| | | | | | | | | | |
|--------------|--------|-----|----|--------|----------------------|-----|--------|-----|-----|
| | awrr1 | 1 | 90 | DMAc | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | 18 | 46252 | 4.2 | 16 |
| | awrr3 | 1 | 90 | DMAc | $2.71 \cdot 10^{-4}$ | 18 | 49546 | 1.4 | 14 |
| | awrr2 | 1 | 90 | DMAc | $1.81 \cdot 10^{-4}$ | 18 | 45099 | 4.9 | 13 |
| | awrr4 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 47172 | 4.8 | 18 |
| | awrr5 | 1 | 90 | DMAc | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 49689 | 2.5 | 20 |
| | awrr6 | 1 | 90 | DMAc | $3.62 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 50840 | 1.3 | 17 |
| | awrr7 | 1 | 90 | DMAc | $2.17 \cdot 10^{-3}$ | 4.5 | 50306 | 4.1 | 20 |
| | awrr8 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 4.5 | 52393 | 1.4 | 24 |
| | awrr9 | 1 | 90 | DMAc | $7.24 \cdot 10^{-4}$ | 4.5 | 58303 | 1.7 | 23 |
| | saf | 0.5 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 42913 | 1.8 | 24 |
| | saf2 | 1.5 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 44708 | 1.4 | 30 |
| | saf3 | 0.5 | 90 | DMC | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 40696 | 1.7 | 20 |
| | saf4 | 1.5 | 90 | DMC | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 9.0 | 43602 | 1.3 | 30 |
| | saf5 | 0.5 | 90 | DMAc | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | 18 | 41958 | 1.9 | 30 |
| | saf6 | 1.5 | 90 | DMAc | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | 18 | 39701 | 1.3 | 30 |
| | saf7 | 0.5 | 90 | DMAc | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 44408 | 1.3 | 18 |
| | saf8 | 1.5 | 90 | DMAc | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 48332 | 1.4 | 16 |
| | rr15 | 2 | 90 | DMC | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 36329 | 2.2 | 14 |
| | ngp40 | 1 | 90 | DMAc | $2.17 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 48140 | 1.3 | 25 |
| | ngp41 | 1 | 90 | DMAc | $5.43 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 26991 | 1.5 | 19 |
| | ngp42 | 1 | 90 | DMAc | $3.10 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 51339 | 2.1 | 30 |
| | ngp43 | 1 | 90 | DMAc | $2.71 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 68280 | 3.7 | 41 |
| NG57 | rr13 | 2 | 90 | DMAc | $5.36 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 19119 | 1.6 | 23 |
| | rr14 | 2 | 90 | DMAc | $2.26 \cdot 10^{-4}$ | 9.0 | 48221 | 4.0 | 13 |
| FBP23 | dh1 | 1 | 90 | DMC | $5.75 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 28878 | 1.5 | 37 |
| | dh2 | 1 | 90 | DMC | $7.18 \cdot 10^{-4}$ | 3.5 | 100030 | 2.1 | 40 |
| | dh3 | 1 | 90 | DMF | $5.75 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 27195 | 1.5 | 23 |
| | dh4 | 1 | 90 | DMF | $7.18 \cdot 10^{-4}$ | 3.5 | 75096 | 1.5 | 31 |
| | dh5 | 1 | 90 | DMAc | $5.75 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 20902 | 1.6 | 32 |
| | dh6 | 1 | 90 | DMAc | $7.18 \cdot 10^{-4}$ | 3.5 | 69248 | 1.9 | 45 |
| | dh7 | 1 | 40 | Aceton | $5.75 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 33371 | 1.6 | 26 |
| | dh8 | 1 | 40 | Aceton | $7.18 \cdot 10^{-4}$ | 3.5 | 93697 | 2 | 29 |
| | rr7 | 2 | 90 | DMC | $1.44 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 56980 | 1.8 | 31 |
| | rr8 | 2 | 90 | DMC | $2.88 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 43910 | 1.6 | 24 |
| | rr9 | 2 | 90 | DMC | $5.76 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 38873 | 1.6 | 23 |
| | rr18 | 1 | 90 | DMAc | $2.87 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 81229 | 1.8 | 31 |
| | ngp78 | 1 | 90 | DMAc | $2.87 \cdot 10^{-3}$ | 1.0 | 72316 | 1.9 | 35 |
| | ngp79 | 1 | 90 | DMAc | $2.87 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 48981 | 1.8 | 38 |
| | ngp80 | 1 | 90 | DMAc | $2.87 \cdot 10^{-3}$ | 3.5 | 40402 | 1.6 | 34 |
| | ngp81 | 1 | 90 | DMAc | $2.87 \cdot 10^{-3}$ | 7.0 | 34840 | 1.6 | 35 |
| FBP18 | ngp37 | 1 | 90 | DMAc | $5.35 \cdot 10^{-4}$ | 18 | 97350 | 2.1 | 25 |
| FBP33 | ngp44 | 1 | 90 | DMAc | $5.19 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 41360 | 1.8 | 19 |
| | ngp45 | 1 | 90 | DMAc | $5.19 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 214720 | 1.9 | 22 |
| | ngp46 | 1 | 90 | DMAc | $1.30 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 490670 | 2.9 | 42 |
| FBP26 | ngp47 | 1 | 90 | DMAc | $8.67 \cdot 10^{-4}$ | 16 | 165470 | 4.4 | 8.0 |
| | ngp48 | 1 | 90 | DMAc | $1.73 \cdot 10^{-4}$ | 16 | 297790 | 1.9 | 11 |
| | ngp49 | 1 | 90 | DMAc | $4.33 \cdot 10^{-5}$ | 16 | 987270 | 2.3 | 26 |
| | ngp137 | 1 | 90 | DMAc | $3.47 \cdot 10^{-4}$ | 16 | 141250 | 3.0 | 15 |

| | | | | | | | | | |
|---------------|--------|---|----|------|----------------------|-----|--------|-----|----|
| FBP40 | ngp139 | 1 | 90 | DMAc | $8.67 \cdot 10^{-5}$ | 16 | 771160 | 1.7 | 54 |
| | ngp140 | 1 | 90 | DMAc | $6.94 \cdot 10^{-5}$ | 16 | 885390 | 1.8 | 33 |
| | ngp142 | 1 | 90 | DMAc | $4.95 \cdot 10^{-5}$ | 16 | 972610 | 1.8 | 21 |
| | ngp146 | 1 | 90 | DMAc | $1.73 \cdot 10^{-4}$ | 16 | 112980 | 2.7 | 17 |
| | ngp56 | 1 | 90 | DMAc | $2.96 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 81221 | 1.3 | 21 |
| | ngp57 | 1 | 90 | DMAc | $5.92 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 302410 | 2.2 | 30 |
| | ngp58 | 1 | 90 | DMAc | $1.48 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 362860 | 3.1 | 23 |
| | ngp147 | 1 | 90 | DMAc | $1.18 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 38257 | 3.0 | 18 |
| | ngp148 | 1 | 90 | DMAc | $3.95 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 595930 | 5.4 | 22 |
| | ngp149 | 1 | 90 | DMAc | $2.96 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 607980 | 4.4 | 20 |
| | ngp150 | 1 | 90 | DMAc | $2.37 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 898790 | 5.2 | 18 |
| | ngp151 | 1 | 90 | DMAc | $1.97 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 781840 | 4.0 | 20 |
| | ngp152 | 1 | 90 | DMAc | $1.69 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 265780 | 3.2 | 19 |
| | ngp153 | 1 | 90 | DMAc | $5.92 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 325339 | 4.7 | 26 |
| FBP49 | ngp154 | 1 | 90 | DMAc | $5.92 \cdot 10^{-4}$ | 8.0 | 319410 | 1.7 | 23 |
| | ngp155 | 1 | 90 | DMAc | $5.92 \cdot 10^{-4}$ | 16 | 309750 | 1.7 | 22 |
| | ngp68 | 1 | 90 | DMAc | $1.88 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 29730 | 1.8 | 52 |
| | ngp70 | 1 | 90 | DMAc | $7.52 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 28981 | 3.1 | 54 |
| FBP86 | ngp69 | 1 | 90 | DMAc | $3.76 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 23848 | 2.2 | 62 |
| | ngp175 | 1 | 90 | DMAc | $1.58 \cdot 10^{-2}$ | 2.0 | 21050 | 1.3 | 20 |
| | ngp176 | 1 | 90 | DMAc | $1.58 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 21130 | 1.5 | 18 |
| | ngp177 | 1 | 90 | DMAc | $1.58 \cdot 10^{-2}$ | 8.0 | 20830 | 1.3 | 14 |
| FBP9 | ngp179 | 1 | 90 | DMAc | $9.92 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 23240 | 1.4 | 27 |
| | ngp181 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 100650 | 1.9 | 37 |
| | ngp182 | 1 | 90 | DMAc | $3.34 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 57180 | 1.8 | 32 |
| | ngp183 | 1 | 90 | DMAc | $3.32 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 30670 | 1.9 | 18 |
| FBP128 | sl22 | 1 | 90 | DMAc | $7.35 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 28782 | 1.4 | 43 |
| | sl23 | 1 | 90 | DMAc | $3.67 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 34161 | 1.4 | 46 |
| | sl24 | 1 | 90 | DMAc | $2.45 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 39214 | 1.5 | 49 |
| | sl25 | 1 | 90 | DMAc | $1.84 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 48572 | 1.6 | 59 |
| | sl26 | 1 | 90 | DMAc | $1.47 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 52302 | 1.5 | 61 |
| | ngp191 | 1 | 90 | DMAc | $2.45 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 39153 | 1.5 | 39 |
| | ngp192 | 1 | 90 | DMAc | $1.47 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 50221 | 1.6 | 47 |
| | ngp193 | 1 | 90 | DMAc | $3.97 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 30087 | 1.4 | 44 |
| | ngp194 | 1 | 90 | DMAc | $2.17 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 34994 | 1.8 | 40 |
| | ngp195 | 1 | 90 | DMAc | $1.57 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 44842 | 2.0 | 48 |
| | ngp196 | 1 | 90 | DMAc | $1.26 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 46164 | 1.6 | 48 |
| | ngp197 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 58108 | 1.7 | 63 |
| | ngp198 | 1 | 90 | DMAc | $2.16 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 61166 | 1.7 | 58 |
| | ngp199 | 1 | 90 | DMAc | $4.32 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 47595 | 1.5 | 45 |
| | ngp200 | 1 | 90 | DMAc | $5.44 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 49542 | 1.7 | 65 |

Tabelle 22: Übersicht der Blocklängen und Kristallinität der Blockcopolymere mit MMA, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. Die Struktur wurde mittels FT–IR bestimmt. Bei der Proben, für die eine XRD–Analyse durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse in der folgenden Tabelle mit * markiert.

| Makroinitiator | Probe | n_{VDF} | n_{MMA} | T_m (°C) | ϕ_{PMMA} | Kristallinität (%) | Struktur |
|----------------|-------|------------------|------------------|---------------|----------------------|-----------------------|----------------|
| NG53 | ngp6 | 31.0 | 86.0 | - | 0.86 | - | - |
| | ngp8 | 31.0 | 6.00 | - | 0.29 | - | - |
| | ngp10 | 31.0 | 12.0 | 140 | 0.47 | 5.0 | β |
| | ngp11 | 31.0 | 49.0 | - | 0.78 | - | - |
| | ngp13 | 31.0 | 62.0 | - | 0.82 | - | - |
| NG56 | ngp17 | 153 | 91.0 | 150 | 0.58 | 14 | β^* |
| | ngp18 | 153 | 106 | 155 | 0.62 | 7.7 | γ/β |
| | ngp19 | 153 | 116 | - | 0.64 | - | - |
| | ngp21 | 153 | 122 | - | 0.65 | - | - |
| | ngp22 | 153 | 93.0 | - | 0.58 | - | - |
| | ngp23 | 153 | 102 | - | 0.61 | - | - |
| | ngp24 | 153 | 123 | - | 0.65 | - | - |
| | awrr1 | 153 | 136 | 153 | 0.67 | 13 | β^* |
| | awrr3 | 153 | 146 | 152 | 0.69 | 11 | β^* |
| | awrr2 | 153 | 188 | 148 | 0.74 | 6.5 | β^* |
| | awrr4 | 153 | 92.0 | 155 | 0.58 | 8.8 | β^* |
| | awrr5 | 153 | 120 | 151 | 0.65 | 6.3 | β^* |
| | awrr6 | 153 | 144 | 153 | 0.68 | 8.6 | β^* |
| | awrr7 | 153 | 101 | 153 | 0.61 | - | - |
| | awrr8 | 153 | 127 | 155 | 0.66 | 15 | β^* |
| | awrr9 | 153 | 151 | 151 | 0.69 | 7.1 | β^* |
| | saf | 153 | 102 | 155 | 0.61 | 6.2 | β |
| | saf2 | 153 | 114 | 148 | 0.63 | - | - |
| | saf3 | 153 | 79.0 | 151 | 0.54 | 22 | β |
| | saf4 | 153 | 78.0 | 150 | 0.54 | 11 | β |
| | saf5 | 153 | 102 | 153 | 0.61 | 2.3 | γ/β |
| | saf6 | 153 | 91.0 | 150 | 0.58 | 4.8 | β |
| | saf7 | 153 | 95.0 | 151 | 0.59 | 19 | β^* |
| | saf8 | 153 | 97.0 | 155 | 0.60 | 14 | β^* |
| | rr15 | 153 | 106 | - | 0.62 | - | - |
| | ngp40 | 153 | 56.0 | 153 | 0.46 | 27 | β^* |
| | ngp41 | 153 | 33.0 | 158 | 0.33 | 37 | β^* |
| | ngp42 | 153 | 128 | 147 | 0.66 | 10 | β^* |
| | ngp43 | 153 | 201 | - | 0.75 | - | - |
| NG57 | rr13 | 155 | 47.0 | 150 | 0.41 | 5 | β |
| | rr14 | 155 | 86 | 150 | 0.56 | 11 | β |
| FBP23 | dh1 | 58.0 | 63.0 | - | 0.75 | - | γ |
| | dh2 | 58.0 | 240 | - | 0.91 | - | - |

| | | | | | | | |
|--------------|--------|------|------|-----|------|-----|----------------|
| | dh3 | 58.0 | 47.0 | - | 0.66 | - | γ^* |
| | dh4 | 58.0 | 129 | - | 0.84 | - | α/β |
| | dh5 | 58.0 | 43.0 | - | 0.64 | - | α/β |
| | dh6 | 58.0 | 170 | - | 0.87 | - | α/β |
| | dh7 | 58.0 | 71.0 | - | 0.74 | - | γ/β |
| | dh8 | 58.0 | 160 | - | 0.87 | - | γ/β |
| | rr7 | 58.0 | 106 | - | 0.81 | - | α/β |
| | rr8 | 58.0 | 117 | - | 0.82 | - | α/β |
| | rr9 | 58.0 | 81.0 | - | 0.77 | - | α/β |
| | rr18 | 58.0 | 83.0 | - | 0.77 | - | α/β |
| | ngp78 | 58.0 | 112 | - | 0.82 | - | β |
| | ngp79 | 58.0 | 114 | - | 0.82 | - | γ |
| | ngp80 | 58.0 | 107 | - | 0.81 | - | α/β |
| | ngp81 | 58.0 | 79.0 | - | 0.76 | - | α/β |
| FBP18 | ngp37 | 311 | 190 | 153 | 0.59 | 23 | β |
| FBP33 | ngp44 | 321 | 35.0 | 164 | 0.20 | 39 | β |
| | ngp45 | 321 | 180 | 150 | 0.57 | 18 | β |
| | ngp46 | 321 | 340 | - | 0.71 | - | γ/β |
| FBP26 | ngp47 | 960 | 60.0 | 165 | 0.13 | 41 | β |
| | ngp48 | 960 | 334 | 156 | 0.45 | 25 | β |
| | ngp49 | 960 | 626 | - | 0.60 | - | γ/β |
| | ngp137 | 960 | 52.0 | 166 | 0.11 | 38 | α/β |
| | ngp139 | 960 | 386 | 156 | 0.48 | 24 | β |
| | ngp140 | 960 | 548 | 157 | 0.57 | 15 | β |
| | ngp142 | 960 | 337 | 158 | 0.45 | 25 | β |
| | ngp146 | 960 | 66.0 | 165 | 0.14 | 37 | γ/β |
| FBP40 | ngp56 | 281 | 96.0 | 165 | 0.44 | 36 | β^* |
| | ngp57 | 281 | 162 | 162 | 0.57 | 9.0 | β^* |
| | ngp58 | 281 | 360 | - | 0.75 | - | - |
| | ngp147 | 281 | 42.0 | 163 | 0.26 | 32 | β^* |
| | ngp148 | 281 | 112 | 154 | 0.48 | 17 | β |
| | ngp149 | 281 | 143 | 154 | 0.54 | 11 | γ/β |
| | ngp150 | 281 | 277 | - | 0.70 | - | α/β |
| | ngp151 | 281 | 281 | - | 0.70 | - | α/β |
| | ngp152 | 281 | 189 | 152 | 0.61 | 3.0 | β^* |
| | ngp153 | 281 | 218 | 151 | 0.64 | 2.0 | - |
| | ngp154 | 281 | 148 | 154 | 0.55 | 9.6 | β^* |
| | ngp155 | 281 | 133 | 160 | 0.52 | 13 | β^* |
| FBP49 | ngp68 | 44.0 | 27.0 | 154 | 0.59 | 5.0 | α/β |
| | ngp70 | 44.0 | 47.0 | - | 0.71 | - | γ/β |
| | ngp69 | 44.0 | 56.0 | - | 0.75 | - | γ/β |
| FBP86 | ngp175 | 17.0 | 89.0 | - | 0.92 | - | - |
| | ngp176 | 17.0 | 58.0 | - | 0.89 | - | - |
| | ngp177 | 17.0 | 43.0 | - | 0.85 | - | - |
| | ngp179 | 17.0 | 97.0 | - | 0.93 | - | - |
| FBP9 | ngp181 | 77.0 | 166 | - | 0.83 | - | - |
| | ngp182 | 77.0 | 105 | 145 | 0.76 | 2.0 | γ/β |
| | ngp183 | 77.0 | 26.3 | 152 | 0.44 | 29 | β |

| | | | | | | | |
|---------------|--------|------|------|-----|------|-----|-----------------|
| FBP128 | ngp184 | 77.0 | 127 | - | 0.79 | - | γ/β |
| | sl22 | 113 | 69.0 | 155 | 0.59 | 10 | β |
| | sl23 | 113 | 121 | 142 | 0.71 | 3.5 | γ/β |
| | sl24 | 113 | 178 | - | 0.78 | - | γ/β |
| | sl25 | 113 | 227 | - | 0.82 | - | γ/β |
| | sl26 | 113 | 244 | - | 0.83 | - | γ/β |
| | ngp191 | 113 | 116 | 143 | 0.70 | 3.7 | α/γ |
| | ngp192 | 113 | 187 | - | 0.79 | - | α/γ |
| | ngp193 | 113 | 62 | 155 | 0.56 | 1.0 | β |
| | ngp194 | 113 | 117 | 142 | 0.71 | 3.0 | γ/β |
| | ngp195 | 113 | 174 | - | 0.78 | - | γ/β |
| | ngp196 | 113 | 170 | - | 0.78 | - | γ/β |
| | ngp197 | 113 | 254 | - | 0.84 | - | γ/β |
| | ngp198 | 113 | 193 | - | 0.80 | - | γ/β |
| | ngp199 | 113 | 173 | - | 0.78 | - | γ/β |
| | ngp200 | 113 | 262 | - | 0.84 | - | γ/β |

Tabelle 23: Übersicht der Reaktionsbedingungen von synthetisierten Blockcopolymeren mit Styrol ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I.

| Makro-initiator | Probe | <i>t</i> (h) | <i>T</i> (°C) | LM | <i>c</i>PVDF/<i>c</i>S | <i>n</i>Mn2(CO)10/ <i>n</i>PVDF | <i>M</i>_p (g·mol⁻¹) | <i>D</i> | <i>U</i> (%) |
|------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|-----------|-------------------------------|--|--|-----------------|-------------------------|
| NG53 | ngp9 | 5 | 110 | DMAc | $1.28 \cdot 10^{-2}$ | 2.0 | 9174 | 1.6 | 22 |
| | ngp32 | 1 | 90 | DMC | $6.41 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 39282 | 3.8 | 28 |
| | ngp33 | 1 | 90 | DMAc | $6.41 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 34972 | 3.6 | 30 |
| | ngp34 | 1 | 90 | Aceton | $6.41 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 35726 | 3.1 | 25 |
| NG56 | awrr11 | 1 | 90 | DMAc | $5.65 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 22218 | 2.1 | 15 |
| | awrr12 | 1 | 90 | DMAc | $2.82 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 25562 | 2.1 | 22 |
| | awrr10 | 1 | 90 | DMAc | $1.88 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 29701 | 2.0 | 25 |
| | awrr14 | 1 | 90 | DMAc | $1.13 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 33329 | 2.2 | 12 |
| | awrr13 | 1 | 90 | DMAc | $5.65 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 34268 | 2.2 | 17 |
| | awrr17 | 1 | 90 | DMAc | $3.76 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 39687 | 1.3 | 27 |
| | awrr16 | 1 | 90 | DMAc | $2.26 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 33925 | 2.3 | 9.0 |
| | awrr18 | 1 | 90 | DMAc | $1.13 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 34034 | 2.0 | 13 |
| | awrr15 | 1 | 90 | DMAc | $7.53 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 37554 | 2.0 | 17 |
| | rr16 | 2 | 90 | DMAc | $5.65 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 43807 | 4.0 | 22 |
| NG57 | rr4 | 2 | 90 | DMC | $3.72 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 22687 | 4.0 | 15 |
| | rr5 | 2 | 90 | DMC | $5.57 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 32465 | 5.0 | 13 |
| FBP23 | wh1 | 1 | 90 | DMC | $6.10 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 38092 | 4.6 | 24 |
| | wh2 | 1 | 90 | DMC | $7.50 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 57053 | 4.0 | 30 |
| | wh3 | 1 | 90 | DMF | $6.10 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 27200 | 3.2 | 25 |
| | wh4 | 1 | 90 | DMF | $7.50 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 48144 | 3.5 | 39 |
| | wh5 | 1 | 90 | DMAc | $7.50 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 53256 | 3.2 | 42 |
| | wh6 | 1 | 90 | DMAc | $6.10 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 33271 | 3.0 | 32 |
| | wh7 | 1 | 90 | Aceton | $6.10 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 26362 | 3.2 | 18 |
| | wh8 | 1 | 90 | Aceton | $7.50 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 53105 | 3.6 | 25 |
| | rr10 | 2 | 90 | DMC | $1.50 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 50062 | 5.0 | 23 |

| | | | | | | | | | |
|---------------|--------|---|----|------|----------------------|-----|--------|-----|----|
| | rr11 | 2 | 90 | DMC | $3.00 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 58879 | 3.6 | 20 |
| | rr12 | 2 | 90 | DMC | $6.00 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 36941 | 4.4 | 19 |
| | rr17 | 5 | 90 | DMAc | $1.50 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 26543 | 2.4 | 45 |
| | ngp82 | 1 | 90 | DMAc | $3.00 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 55019 | 2.4 | 36 |
| | ngp83 | 1 | 90 | DMAc | $3.00 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 35399 | 3.0 | 34 |
| | ngp84 | 1 | 90 | DMAc | $3.00 \cdot 10^{-3}$ | 8.0 | 36869 | 3.0 | 35 |
| | ngp85 | 1 | 90 | DMAc | $3.00 \cdot 10^{-3}$ | 16 | 32658 | 2.7 | 35 |
| FBP33 | ngp94 | 1 | 90 | DMAc | $2.70 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 84688 | 3.4 | 27 |
| | ngp95 | 1 | 90 | DMAc | $5.40 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 206850 | 9.0 | 29 |
| | ngp96 | 1 | 90 | DMAc | $1.35 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 110860 | 9.0 | 32 |
| FBP26 | ngp53 | 1 | 90 | DMAc | $9.02 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 197170 | 7.0 | 23 |
| | ngp54 | 1 | 90 | DMAc | $1.80 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 400130 | 6.5 | 27 |
| | ngp55 | 1 | 90 | DMAc | $4.51 \cdot 10^{-5}$ | 4.0 | 642870 | 8.0 | 30 |
| FBP40 | ngp59 | 1 | 90 | DMAc | $3.10 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 39517 | 3.0 | 33 |
| | ngp61 | 1 | 90 | DMAc | $6.16 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 65626 | 6.0 | 52 |
| | ngp93 | 1 | 90 | DMAc | $1.54 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 82842 | 8.5 | 60 |
| FBP128 | ngp207 | 1 | 90 | DMAc | $1.95 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 66913 | 2.2 | 59 |
| | ngp208 | 1 | 90 | DMAc | $9.74 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 76872 | 3.6 | 60 |
| | ngp209 | 1 | 90 | DMAc | $4.87 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 83240 | 3.6 | 60 |
| | ngp210 | 1 | 90 | DMAc | $2.44 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 98050 | 3.7 | 61 |
| | ngp211 | 1 | 90 | DMAc | $1.22 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 108490 | 3.5 | 63 |

Tabelle 24: Übersicht der Blocklängen und der Kristallinität von Blockcopolymeren mit Styrol, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I. Bei der Proben, für die eine XRD–Analyse durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse in der folgenden Tabelle mit * markiert.

| Makroinitiator | Probe | n_{VDF} | n_{S} | T_{m} (°C) | φ_{PS} | Kristallinität (%) | Struktur |
|----------------|--------|------------------|----------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| NG53 | ngp9 | 31.0 | 10.0 | 148 | 0.32 | 30 | β^* |
| | ngp32 | 31.0 | 13.0 | 142 | 0.51 | 24 | β |
| | ngp33 | 31.0 | 14.0 | 143 | 0.53 | 23 | γ/β |
| | ngp34 | 31.0 | 7.00 | 146 | 0.35 | 28 | β |
| NG56 | awrr11 | 153 | 40.0 | 165 | 0.41 | 27 | β |
| | awrr12 | 153 | 39.0 | 165 | 0.40 | 26 | β |
| | awrr10 | 153 | 69.0 | 164 | 0.54 | 25 | γ/β |
| | awrr14 | 153 | 29.0 | 164 | 0.33 | 36 | β |
| | awrr13 | 153 | 58.0 | 163 | 0.50 | 26 | γ/β |
| | awrr17 | 153 | 55.0 | 164 | 0.48 | 23 | γ/β |
| | awrr16 | 153 | 64.0 | 163 | 0.52 | 25 | β^* |
| | awrr18 | 153 | 76.0 | 164 | 0.56 | 24 | γ/β |
| | awrr15 | 153 | 29.0 | 164 | 0.33 | 31 | β |
| | rr16 | 153 | 51.0 | 163 | 0.46 | 22 | α/β |
| NG57 | rr4 | 155 | 28.0 | 160 | 0.32 | 26 | α/β |
| | rr5 | 155 | 20.4 | 161 | 0.25 | 28 | α/β |
| | rr6 | 155 | 17.0 | 160 | 0.22 | 26 | α/β |
| FBP23 | wh1 | 58.0 | 28.0 | 142 | 0.56 | 22 | γ |

| | | | | | | | |
|---------------|--------|------|------|-----|------|-----|----------------|
| | wh2 | 58.0 | 129 | 130 | 0.85 | 5.0 | γ |
| | wh3 | 58.0 | 29.0 | 144 | 0.57 | 24 | β^* |
| | wh4 | 58.0 | 103 | 131 | 0.82 | 9.2 | γ/β |
| | wh5 | 58.0 | 82.0 | 132 | 0.78 | 8.1 | γ/β |
| | wh6 | 58.0 | 35.0 | 144 | 0.61 | 20 | γ/β |
| | wh7 | 58.0 | 13.0 | 145 | 0.36 | 32 | α/β |
| | wh8 | 58.0 | 114 | 141 | 0.84 | 45 | α/β |
| | rr10 | 58.0 | 43.0 | 139 | 0.64 | 12 | α/β |
| | rr11 | 58.0 | 58.0 | 139 | 0.72 | 12 | α/β |
| | rr12 | 58.0 | 31.0 | 142 | 0.58 | 18 | γ/β |
| | rr17 | 58.0 | 120 | 139 | 0.84 | 2.4 | α/β |
| | ngp82 | 58.0 | 59.0 | 140 | 0.73 | 15 | α/β |
| | ngp83 | 58.0 | 35.0 | 144 | 0.61 | 21 | α/β |
| | ngp84 | 58.0 | 33.0 | 143 | 0.60 | 21 | γ/β |
| | ngp85 | 58.0 | 30.0 | 144 | 0.57 | 21 | γ/β |
| FBP33 | ngp94 | 321 | 19.0 | 164 | 0.13 | 42 | β |
| | ngp95 | 321 | 56.0 | 163 | 0.31 | 33 | γ/β |
| | ngp96 | 321 | 153 | 161 | 0.55 | 24 | α/β |
| FBP26 | ngp53 | 960 | 9.00 | 165 | 0.02 | 39 | β^* |
| | ngp54 | 960 | 161 | 163 | 0.30 | 36 | β^* |
| | ngp55 | 960 | 585 | 162 | 0.61 | 29 | β^* |
| FBP40 | ngp59 | 281 | 7.00 | 165 | 0.07 | 46 | γ^* |
| | ngp61 | 281 | 44.0 | 164 | 0.29 | 35 | γ^* |
| | ngp93 | 281 | 178 | 164 | 0.62 | 22 | γ^* |
| FBP128 | ngp207 | 113 | 7.00 | 165 | 0.14 | 31 | β^* |
| | ngp208 | 113 | 11.0 | 162 | 0.20 | 28 | β^* |
| | ngp209 | 113 | 29.0 | 158 | 0.40 | 24 | β^* |
| | ngp210 | 113 | 39.0 | 157 | 0.47 | 13 | β^* |
| | ngp211 | 113 | 61.0 | 153 | 0.58 | 9.0 | β^* |

Tabelle 25: Übersicht der Reaktionsbedingungen der synthetisierten Blockcopolymere mit BA, ausgehend von PVDF–I bzw. I–PVDF–I.

| Makroinitiator | Probe | t (h) | T (°C) | LM | CPVDF/CBA | $n_{\text{Mn2(CO)10/}}$ n_{PVDF} | M_p (g·mol ⁻¹) | \bar{D} | U (%) |
|----------------|--------|------------|-------------|------|----------------------|--|---------------------------------|-----------|------------|
| FBP26 | ngp100 | 1 | 90 | DMAc | $1.17 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 166130 | 2.1 | 24 |
| | ngp101 | 1 | 90 | DMAc | $4.70 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 299470 | 2.1 | 29 |
| | ngp102 | 1 | 90 | DMAc | $2.34 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 486020 | 2.7 | 32 |
| | ngp103 | 1 | 90 | DMAc | $1.17 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 610880 | 3.0 | 33 |
| FBP40 | ngp104 | 1 | 90 | DMAc | $4.00 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 17281 | 3.7 | 42 |
| | ngp106 | 1 | 90 | DMAc | $1.60 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 254030 | 3.0 | 44 |
| | ngp107 | 1 | 90 | DMAc | $8.00 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 408890 | 3.1 | 47 |
| | ngp108 | 1 | 90 | DMAc | $4.00 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 455870 | 3.3 | 48 |
| FBP49 | ngp109 | 1 | 90 | DMAc | $2.54 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 5665 | 3.0 | 51 |
| | ngp110 | 1 | 90 | DMAc | $1.02 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 35911 | 2.3 | 52 |
| | ngp111 | 1 | 90 | DMAc | $5.10 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 43454 | 3.1 | 52 |
| | ngp112 | 1 | 90 | DMAc | $2.54 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 69085 | 3.0 | 53 |

| | | | | | | | | | |
|---------------|--------|---|----|------|----------------------|-----|-------|-----|----|
| FBP9 | ngp168 | 1 | 90 | DMAc | $7.33 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 58631 | 1.4 | 31 |
| | ngp169 | 1 | 90 | DMAc | $5.86 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 58531 | 1.4 | 45 |
| | ngp170 | 1 | 90 | DMAc | $4.88 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 57690 | 1.5 | 51 |
| | ngp171 | 1 | 90 | DMAc | $4.18 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 64062 | 1.5 | 58 |
| | ngp172 | 1 | 90 | DMAc | $3.66 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 72708 | 1.5 | 58 |
| | ngp173 | 1 | 90 | DMAc | $3.25 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 68025 | 1.6 | 59 |
| | ngp174 | 1 | 90 | DMAc | $2.93 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 74409 | 1.7 | 58 |
| FBP128 | ag2 | 1 | 90 | DMAc | $5.06 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 10266 | 1.3 | 39 |
| | ag1 | 1 | 90 | DMAc | $2.53 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 10775 | 1.4 | 47 |
| | ag3 | 1 | 90 | DMAc | $1.26 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 43887 | 3.0 | 47 |
| | ag4 | 1 | 90 | DMAc | $6.33 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | - | - | 55 |
| | ag5 | 1 | 90 | DMAc | $3.16 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 79346 | 3.0 | 63 |
| | ag6 | 1 | 90 | DMAc | $5.06 \cdot 10^{-2}$ | 2.0 | 10599 | 1.4 | 40 |
| | ag7 | 1 | 90 | DMAc | $2.53 \cdot 10^{-2}$ | 2.0 | 10862 | 2.0 | 48 |
| | ag8 | 1 | 90 | DMAc | $1.26 \cdot 10^{-2}$ | 2.0 | 40463 | 2.2 | 46 |
| | ag9 | 1 | 90 | DMAc | $6.33 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 50050 | 2.0 | 57 |
| | ag10 | 1 | 90 | DMAc | $3.16 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 | 76106 | 2.1 | 62 |
| | kl5 | 1 | 90 | DMAc | $2.24 \cdot 10^{-1}$ | 4.0 | 11262 | 1.3 | 57 |
| | kl6 | 1 | 90 | DMAc | $9.92 \cdot 10^{-1}$ | 4.0 | 42965 | 1.7 | 53 |
| | kl7 | 1 | 90 | DMAc | 1.73 | 4.0 | 49674 | 1.6 | 52 |
| | kl8 | 1 | 90 | DMAc | 2.31 | 4.0 | 57991 | 1.8 | 44 |

Tabelle 26: Übersicht der Blocklängen und der Kristallinität von Blockcopolymeren mit BA, ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I. Bei der Proben, für die eine XRD-Analyse durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse in der folgenden Tabelle mit * markiert.

| Makroinitiator | Probe | n_{VDF} | n_{BA} | T_m (°C) | φ_{PBA} | Kristallinität (%) | Struktur |
|-----------------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------|-----------------|
| FBP26 | ngp100 | 960 | 287.0 | 166 | 0.49 | 31 | β^* |
| | ngp101 | 960 | 937.0 | 165 | 0.76 | 16 | β^* |
| | ngp102 | 960 | 1922 | 163 | 0.87 | 8.1 | - |
| | ngp103 | 960 | 2354 | 162 | 0.89 | 5.0 | - |
| FBP40 | ngp104 | 281 | 65.00 | 167 | 0.43 | 27 | β^* |
| | ngp106 | 281 | 211.0 | 166 | 0.71 | 13 | β^* |
| | ngp107 | 281 | 428.0 | 166 | 0.83 | 9.1 | - |
| | ngp108 | 281 | 955.0 | 164 | 0.92 | 4.0 | - |
| FBP49 | ngp109 | 44.0 | 21.00 | 170 | 0.61 | 23 | β^* |
| | ngp110 | 44.0 | 35.00 | 169 | 0.72 | 8.0 | β^* |
| | ngp111 | 44.0 | 41.00 | 171 | 0.75 | 5.0 | - |
| | ngp112 | 44.0 | 106.0 | 156 | 0.89 | 1.0 | - |
| FBP9 | ngp168 | 77.0 | 102.0 | 152 | 0.81 | 8.0 | γ/β |
| | ngp169 | 77.0 | 140.0 | 151 | 0.85 | 7.0 | γ/β |
| | ngp170 | 77.0 | 172.0 | 148 | 0.88 | 5.0 | - |
| | ngp171 | 77.0 | 267.0 | 143 | 0.92 | 3.3 | - |
| | ngp172 | 77.0 | 285.0 | 147 | 0.92 | 3.1 | - |
| | ngp173 | 77.0 | 307.0 | 143 | 0.93 | 2.4 | - |

| | | | | | | | |
|---------------|--------|------|-------|-----|------|-----|-----------|
| | ngp174 | 77.0 | 305.0 | 144 | 0.93 | 4.5 | - |
| FBP128 | ag2 | 113 | 23.00 | 170 | 0.40 | 36 | β^* |
| | ag1 | 113 | 37.00 | 171 | 0.52 | 32 | β^* |
| | ag3 | 113 | 75.00 | 180 | 0.68 | 20 | β^* |
| | ag4 | 113 | 133.0 | 172 | 0.79 | 11 | - |
| | ag5 | 113 | 332.0 | 175 | 0.90 | 4.0 | - |
| | ag6 | 113 | 27.00 | 171 | 0.44 | 38 | β |
| | ag7 | 113 | 41.00 | 171 | 0.54 | 30 | β |
| | ag8 | 113 | 74.00 | 171 | 0.68 | 21 | β |
| | ag9 | 113 | 173.0 | 173 | 0.83 | 12 | γ |
| | ag10 | 113 | 313.0 | - | 0.90 | - | - |
| | kl5 | 113 | 39.00 | 168 | 0.53 | 28 | β |
| | kl6 | 113 | 101.0 | 170 | 0.74 | 10 | β |
| | kl7 | 113 | 218.0 | 172 | 0.86 | 6.1 | - |
| | kl8 | 113 | 388.0 | 175 | 0.92 | 0.3 | - |

Tabelle 27: Übersicht der Blockcopolymere von EEMA, ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I.

| Makro-initiator | Probe | t (h) | T (°C) | LM | CPVDF/CEEMA | $n_{\text{MN2(CO)10/}}$ n_{PVDF} | M_p (g·mol ⁻¹) | \bar{D} | U (%) |
|-----------------|-------|------------|-------------|------|----------------------|--|---------------------------------|-----------|------------|
| NG57 | ngp72 | 1 | 60 | DMAc | $1.65 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 89652 | 3.6 | 14 |
| FBP40 | ngp62 | 1 | 60 | DMAc | $9.12 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 19426 | 2.4 | 21 |
| | ngp63 | 1 | 60 | DMAc | $1.82 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 202370 | 1.6 | 21 |
| | ngp64 | 1 | 60 | DMAc | $9.12 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 322020 | 1.9 | 23 |
| | ngp71 | 1 | 60 | DMAc | $4.56 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 477630 | 3.6 | 25 |
| | ngp65 | 1 | 60 | DMAc | $5.79 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | 80260 | 1.5 | 49 |
| FBP49 | ngp66 | 1 | 60 | DMAc | $1.16 \cdot 10^{-2}$ | 4.0 | - | - | - |
| | ngp67 | 1 | 60 | DMAc | $5.79 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | - | - | - |

Tabelle 28: Übersicht der Blocklängen und der Kristallinität von Blockcopolymeren mit EEMA, ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I. Die Kristallinität wurde mittels FT-IR bestimmt.

| Makroinitiator | Probe | n_{VDF} | n_{EEMA} | T_m (°C) | φ_{PEEMA} | Kristallinität (%) | Struktur |
|----------------|-------|------------------|-------------------|---------------|--------------------------|-----------------------|----------|
| NG57 | ngp72 | 155 | 106 | 161 | 0.69 | 17 | α |
| FBP40 | ngp62 | 281 | 87 | 165 | 0.50 | 29 | α |
| | ngp63 | 281 | 176 | 164 | 0.67 | 25 | α |
| | ngp64 | 281 | 214 | 164 | 0.71 | 17 | α |
| | ngp71 | 281 | 303 | 164 | 0.78 | 14 | α |
| | ngp65 | 44.0 | 9 | 164 | 0.39 | 31 | α |
| FBP49 | ngp66 | 44.0 | - | - | - | - | - |
| | ngp67 | 44.0 | - | - | - | - | - |

Tabelle 29: Übersicht der Blockcopolymere mit NVF, ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I.

| Makroinitiator | Probe | t (h) | T (°C) | LM | $c_{\text{PVDF}}/c_{\text{NVF}}$ | $n_{\text{Mn2(CO)10}}/$ n_{PVDF} | U (%) |
|----------------|--------|------------|-------------|------|----------------------------------|--|------------|
| FBP26 | ngp125 | 1 | 90 | DMAc | $5.67 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 17 |
| | ngp126 | 1 | 90 | DMAc | $2.27 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 22 |
| | ngp127 | 1 | 90 | DMAc | $1.13 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 25 |
| | ngp128 | 1 | 90 | DMAc | $5.67 \cdot 10^{-5}$ | 4.0 | 25 |
| FBP40 | ngp129 | 1 | 90 | DMAc | $1.94 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 30 |
| | ngp130 | 1 | 90 | DMAc | $7.75 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 36 |
| | ngp131 | 1 | 90 | DMAc | $3.87 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 38 |
| | ngp132 | 1 | 90 | DMAc | $1.94 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 38 |
| FBP49 | ngp133 | 1 | 90 | DMAc | $5.67 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 20 |
| | ngp134 | 1 | 90 | DMAc | $2.27 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 25 |
| | ngp135 | 1 | 90 | DMAc | $1.13 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 28 |
| | ngp136 | 1 | 90 | DMAc | $5.67 \cdot 10^{-5}$ | 4.0 | 49 |

Tabelle 30: Übersicht der Kristallinität von Blockcopolymeren mit NVF, ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I. Die Kristallinität wurde mittels FT-IR bestimmt.

| Makroinitiator | Probe | n_{VDF} | T_m (°C) | Kristallinität (%) | Struktur |
|----------------|--------|------------------|------------|-----------------------|----------------|
| FBP26 | ngp125 | 960 | 164 | 40 | α/β |
| | ngp126 | 960 | 163 | 32 | α/β |
| | ngp127 | 960 | 161 | 14 | α/β |
| | ngp128 | 960 | 158 | 7.5 | α/β |
| FBP40 | ngp129 | 281 | 164 | 38 | β |
| | ngp130 | 281 | 163 | 35 | γ/β |
| | ngp131 | 281 | 162 | 19 | γ/β |
| | ngp132 | 281 | 152 | 7.9 | β |
| FBP49 | ngp133 | 44.0 | 159 | 35 | γ/β |
| | ngp134 | 44.0 | 158 | 16 | β |
| | ngp135 | 44.0 | 158 | 10 | β |
| | ngp136 | 44.0 | - | - | β |

Tabelle 31: Übersicht der Blockcopolymere mit GMA ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I.

| Makroinitiator | Probe | t (h) | T (°C) | LM | $CPVDF/CNVF$ | $n_{Mn2(CO)10}/$ n_{PVDF} | U (%) |
|----------------|--------|------------|-------------|------|----------------------|--------------------------------|------------|
| FBP26 | ngp113 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 20 |
| | ngp114 | 1 | 90 | DMAc | $4.33 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 21 |
| | ngp115 | 1 | 90 | DMAc | $2.16 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 25 |
| | ngp116 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 25 |
| FBP40 | ngp117 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 46 |
| | ngp118 | 1 | 90 | DMAc | $4.33 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 52 |
| | ngp119 | 1 | 90 | DMAc | $2.16 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 55 |
| | ngp120 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 56 |
| FBP49 | ngp121 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 | 27 |
| | ngp122 | 1 | 90 | DMAc | $4.33 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 37 |
| | ngp123 | 1 | 90 | DMAc | $2.16 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 44 |
| | ngp124 | 1 | 90 | DMAc | $1.08 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 47 |

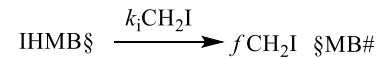
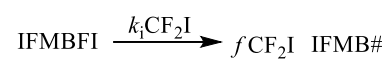
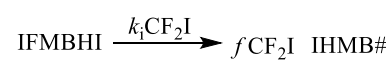
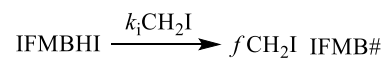
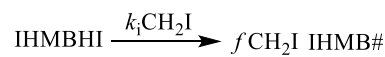
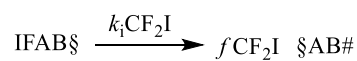
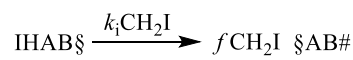
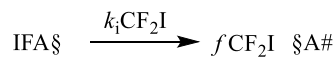
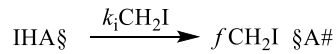
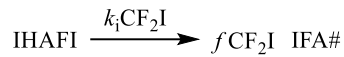
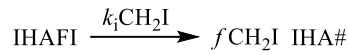
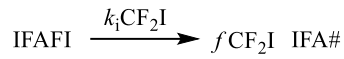
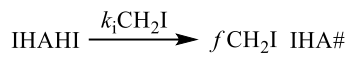
Tabelle 32: Übersicht der Kristallinität von Blockcopolymeren mit GMA, ausgehend von PVDF-I bzw. I-PVDF-I. Die Kristallinität wurde mittels FT-IR bestimmt.

| Makroinitiator | Probe | n_{VDF} | T_m (°C) | Kristallinität (%) | Struktur |
|----------------|--------|-----------|---------------|-----------------------|----------------|
| FBP26 | ngp113 | 960 | 161.4 | 18 | α/β |
| | ngp114 | 960 | 152.8 | 2.3 | α |
| | ngp115 | 960 | 151.8 | 1.2 | - |
| | ngp116 | 960 | - | - | - |
| FBP40 | ngp117 | 281 | 157.2 | 12 | α |
| | ngp118 | 281 | 157.7 | 6.0 | α |
| | ngp119 | 281 | - | - | - |
| | ngp120 | 281 | - | - | - |
| FBP49 | ngp121 | 44.0 | 157.4 | 15 | α |
| | ngp122 | 44.0 | 151.1 | 1.0 | α |
| | ngp123 | 44.0 | - | - | α |
| | ngp124 | 44.0 | - | - | α |

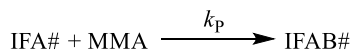
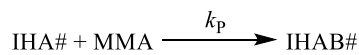
7.2 Kinetische Analyse der radikalischen Polymerisation von MMA mit einem I–PVDF–I Makroinitiator (Modell 2)

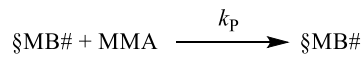
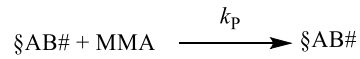
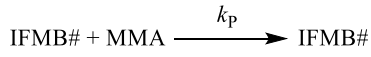
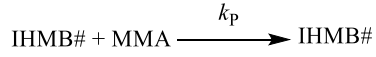
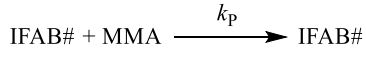
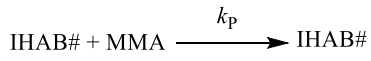
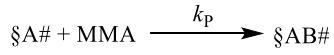
Die Ergebnisse des kinetischen Modells der radikalischen Polymerisation von MMA, ausgehend von einem Makroinitiator mit zwei Iod–Endgruppen (I–PVDF–I) wurden in Kapitel 4.5.2 im Detail diskutiert. Das folgende Schema illustriert das kinetische Modell zur Beschreibung der Synthese von Blockcopolymeren, ausgehend von I–PVDF–I Makroinitiator (**Modell 2**).

Initiierung

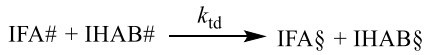
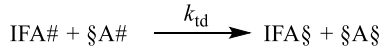
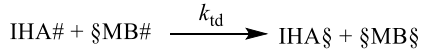
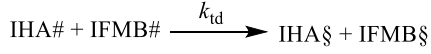
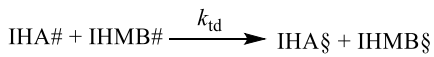
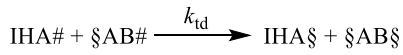
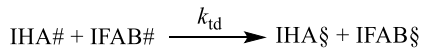
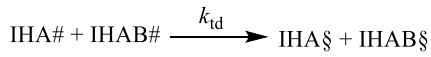
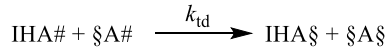
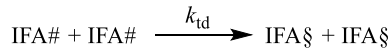
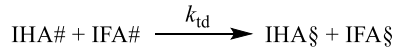
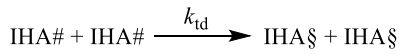


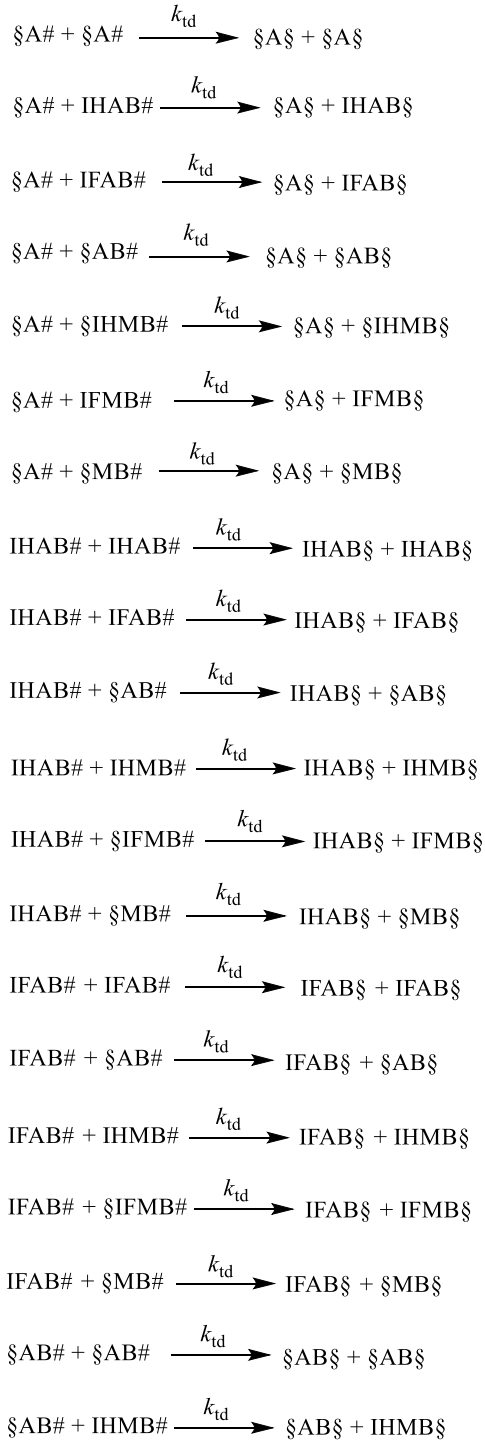
Wachstum

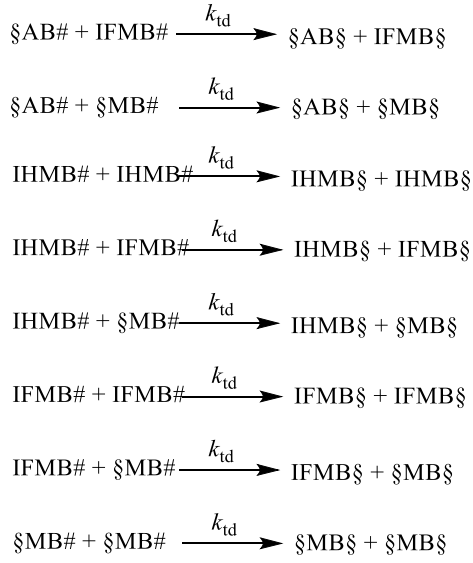




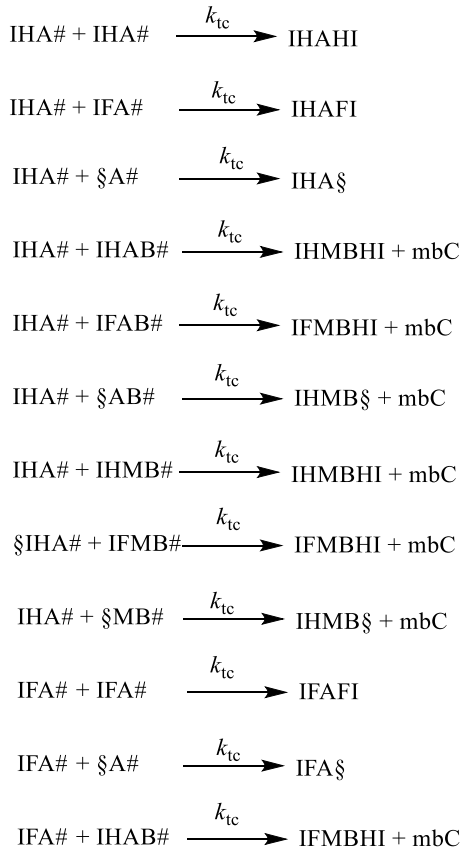
Disproportionierung

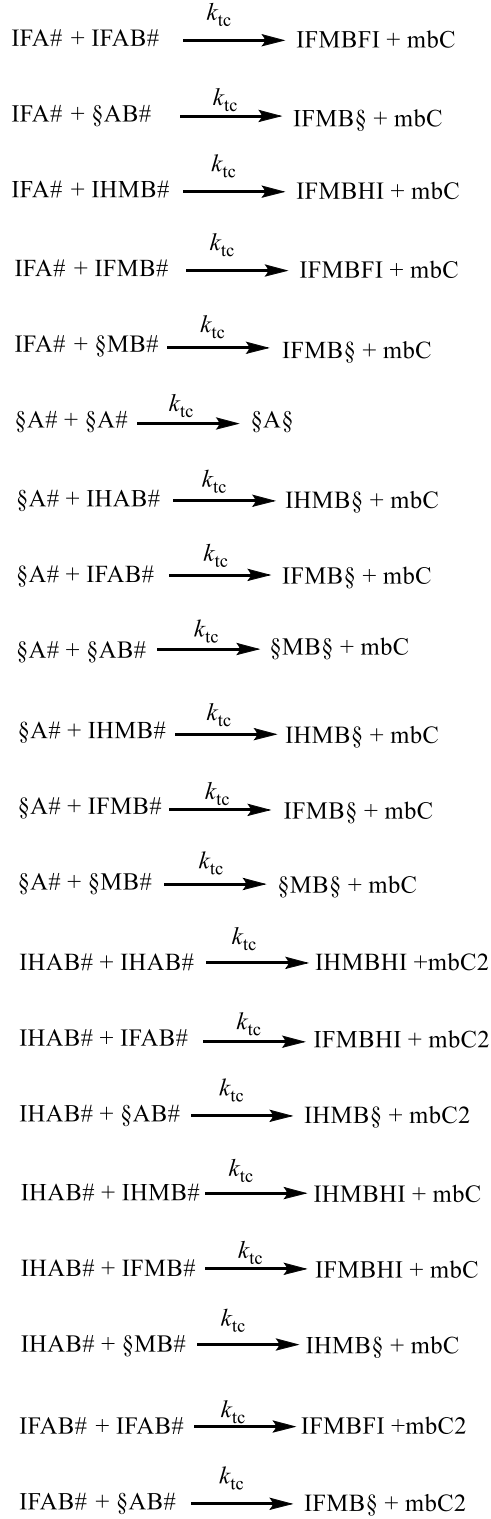






Kombination





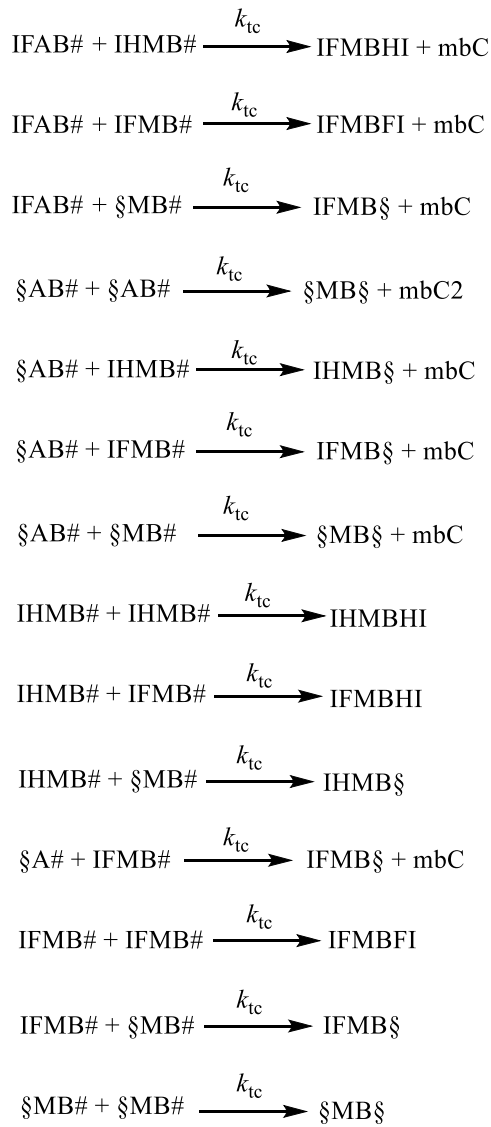
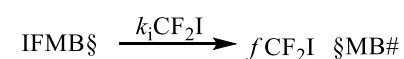
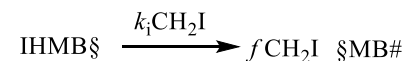
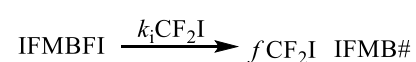
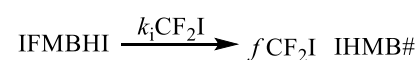
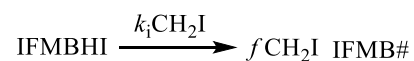
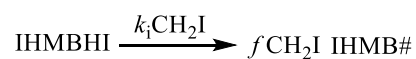
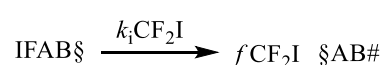
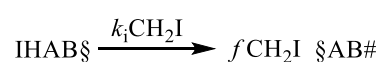
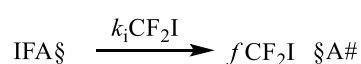
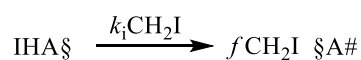
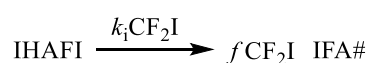
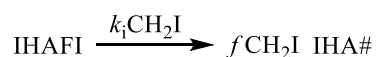
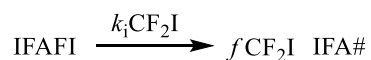
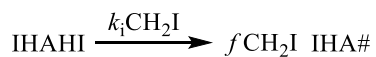


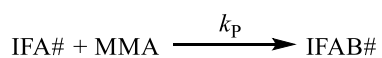
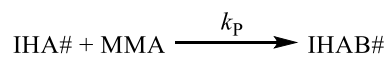
Abbildung 56: Kinetisches Modell zur Beschreibung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend von I–PVDF–I (**Modell 2**).

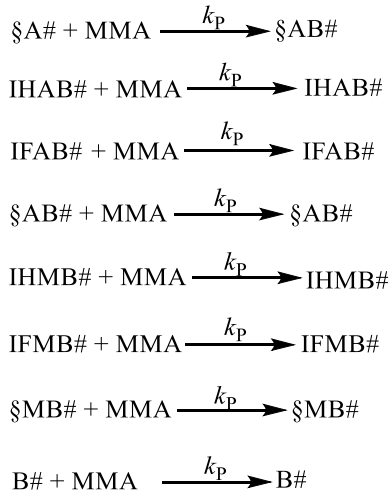
Für die Modellierung der Synthese von Blockcopolymeren ausgehend von I–PVDF–I wurde auf Basis des **Modells 2** und den Reaktionen mit DDM das **Modell 4** entwickelt. Dieses Modell ist in Abbildung 57 dargestellt.

Initiierung

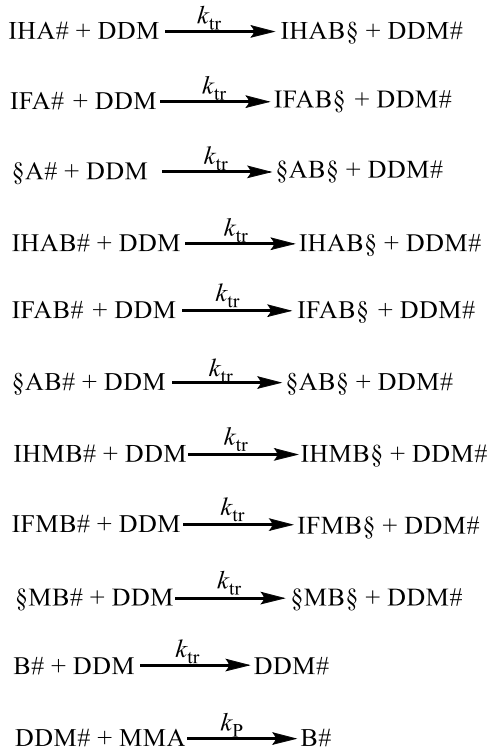


Wachstum

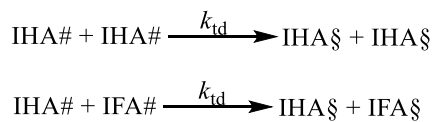


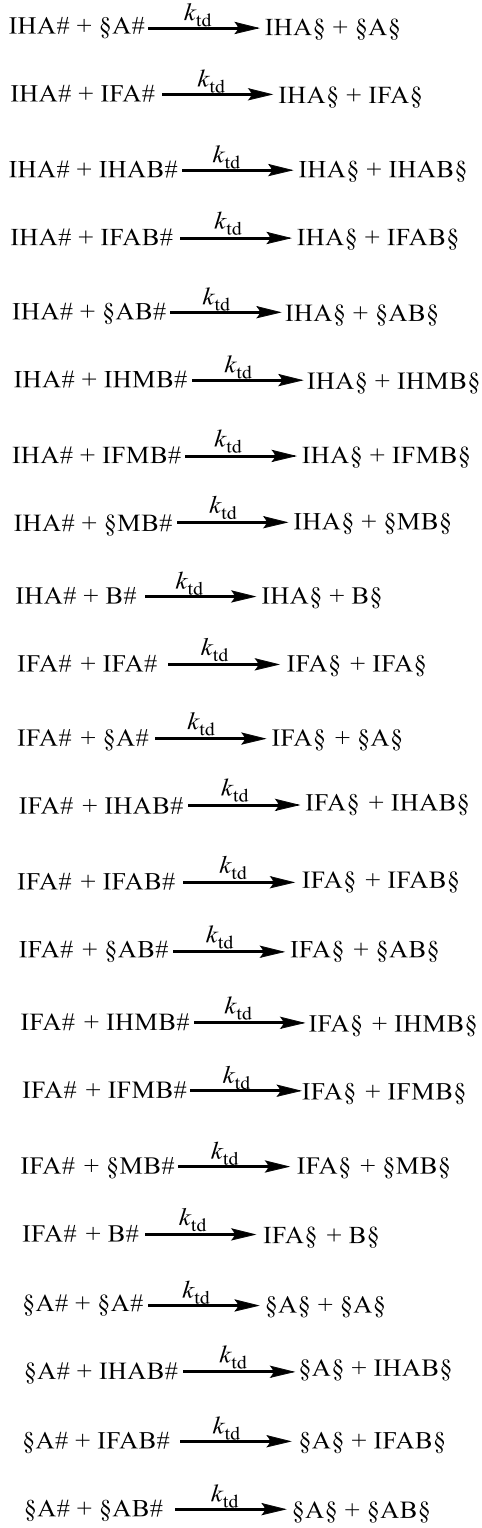


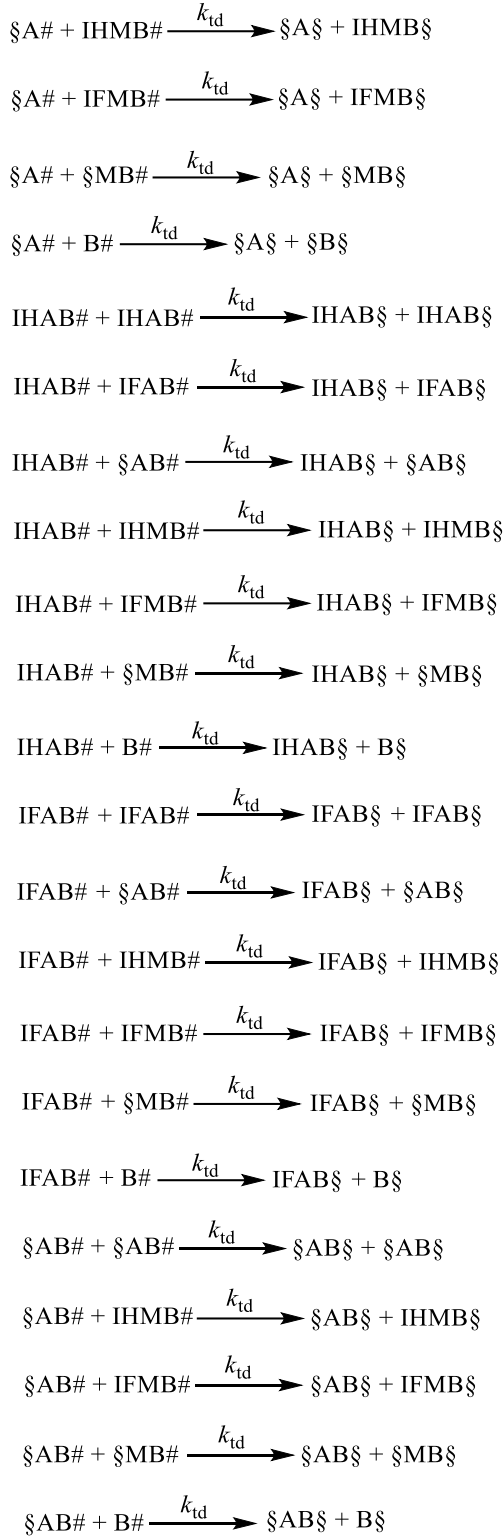
Übertragung

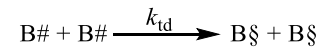
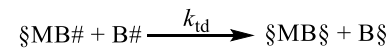
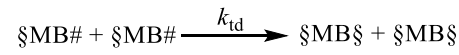
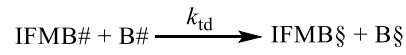
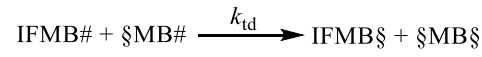
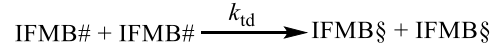
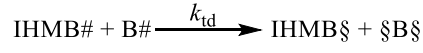
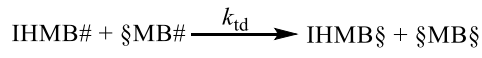
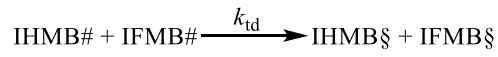
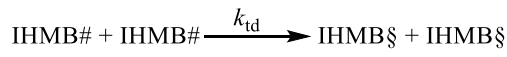


Disproportionierung

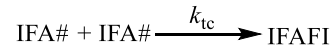
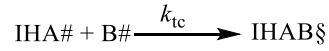
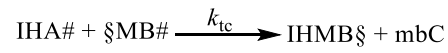
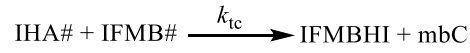
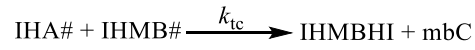
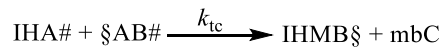
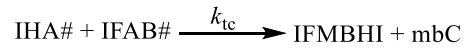
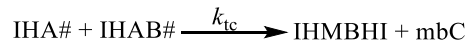
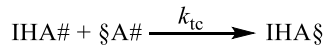
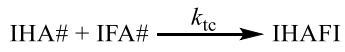
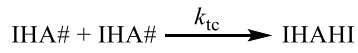


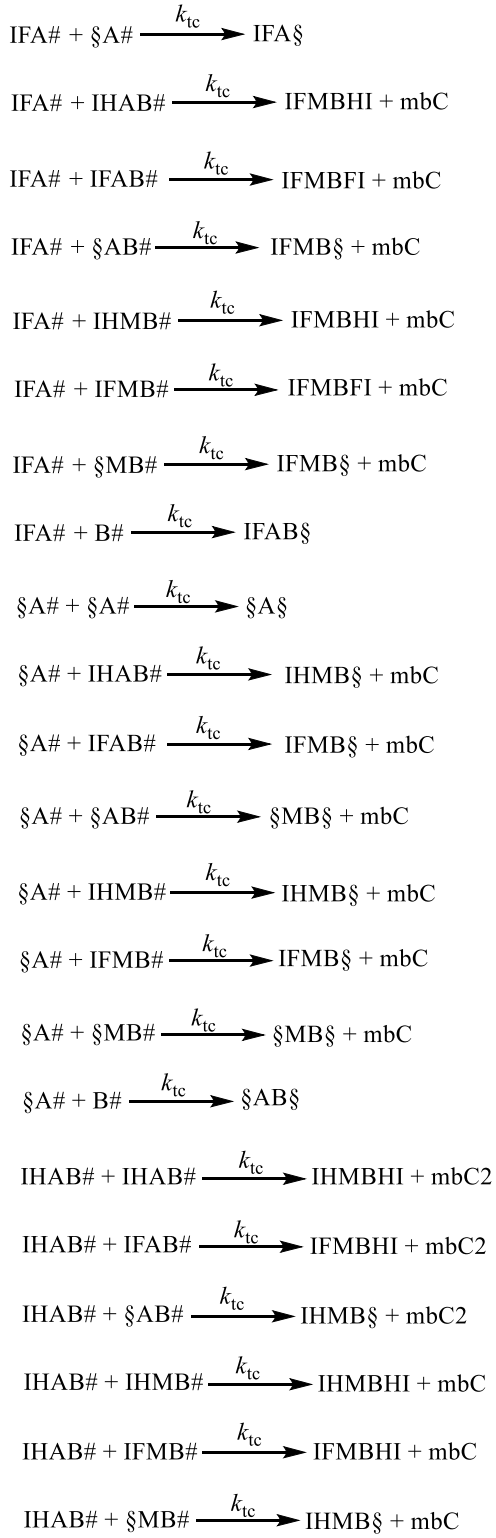






Kombination





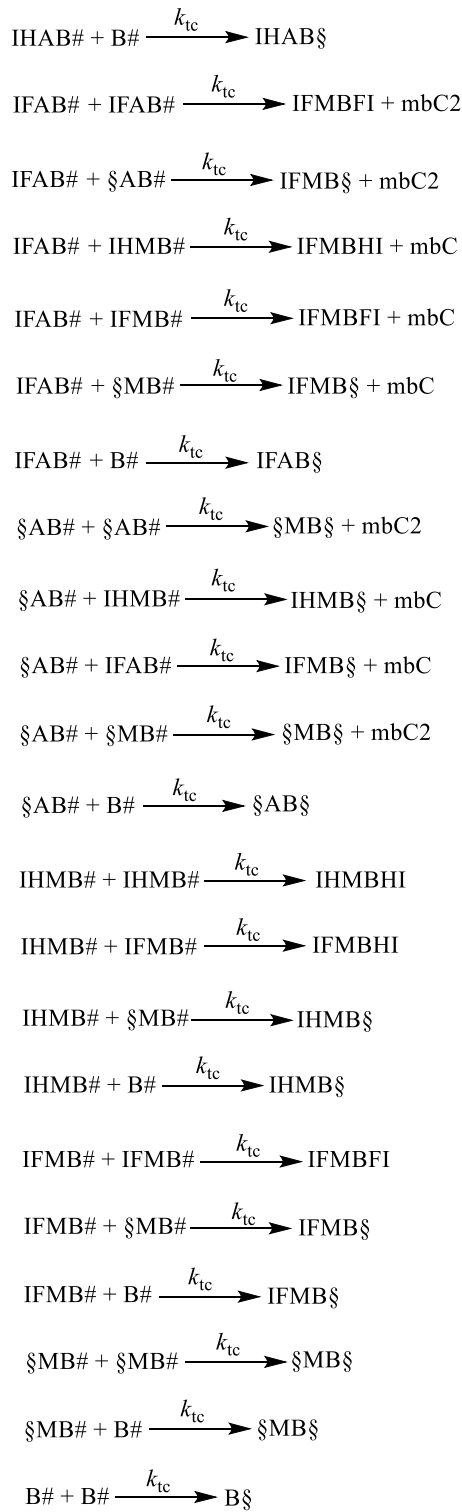


Abbildung 57: kinetisches Modell zur Untersuchung der Zusammensetzung der Blockcopolymere, ausgehend von I–PVDF–I (**Modell 4**).